

Dynamische Ionenaustauschchromatographie reaktiver Aluminium-Komplexe

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
des Fachbereichs Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

M. Sc. Friedrich Bönisch

geboren am 23.9.1988
in Lauchhammer

Marburg/Lahn, 2020

„Since all models are wrong the scientist
must be alert to what is importantly wrong.
It is inappropriate to be concerned about mice
when there are tigers abroad.“^[1]

GEORGE E. P. BOX

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2015 bis April 2020 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
(Hochschulkennziffer 1180) als Dissertation angenommen am 25. Januar 2021.

Erstgutachter: Prof. Dr. Andreas Seubert

Zweitgutachter: Prof. Dr. Michael Gottfried

Tag der Disputation: 8. Februar 2021

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation

Dynamische Ionenaustauschchromatographie reaktiver Aluminium-Komplexe

selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Dritte waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt; insbesondere habe ich hierfür nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden. Mit dem Einsatz von Software zur Erkennung von Plagiaten bin ich einverstanden.

Ort/Datum _____

Unterschrift _____

Danksagung

Ich möchte mich gern bei allen Personen bedanken, die mich während meiner Ausbildung gefördert und begleitet haben und die es dadurch möglich machten, dass ich meine Leidenschaft für die Naturwissenschaften und Forschung entfalten konnte.

Zuerst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe an meiner Dissertation zu arbeiten sowie die vielen Freiräume bei den zahlreichen wissenschaftlichen Experimenten und deren hervorragenden fachliche Betreuung und Unterstützung. Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Michael Gottfried für die Übernahme des Koreferats.

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitgliedern des Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit und die vielen fachlichen und fachübergreifenden Diskussionen bedanken. Danke an Dr. Achim Kaltz, Lea Bohra, Jonathan Tripp und Florian Fillsack und im Besonderen auch für das Korrekturlesen meiner Doktorarbeit bei Dorothee Nehles, Matthias Schmitt, Albrecht Bönisch und Theresa Haupt.

Ebenfalls danke ich meinen Forschungspraktikanten Konstantin, Florian, Daniel, Christin und Linda für die spannende Zusammenarbeit sowie natürlich meinen Freunden und Kommilitonen besonders Lisa Vondung, Robert Möckel und Marius Hoffmann.

Einen großen Dank auch an meine Eltern und Geschwister.

Kurzzusammenfassung

Dynamische Ionenaustauschchromatographie reaktiver Aluminium-Komplexe

Ein neuer Ansatz zur Simulation von dynamischen Chromatogrammen wird vorgestellt, der auf der Programmiersprache PYTHON basiert. Dabei wird auf ein numerisches Verfahren zurückgegriffen, um den kinetisch kontrollierten Phasentransfer zwischen mobiler und stationärer Phase und Reaktionen der Analyten abzubilden. Diese Methode ermöglicht, für die gesetzten Zeitintervalle der Simulation, das Konzentrationsprofil aller Analyten auf der Trennsäule zu ermitteln. Durch das Konzentrationsprofil der Analyten lassen sich auch bimolekulare Reaktionen zweier Analyten (2. Reaktionsordnung) während des chromatographischen Trennprozesses berücksichtigen. Durch den modularen Aufbau des Simulationsprogramms, ist es zudem möglich gekoppelte Reaktionen zu untersuchen.

Am Beispiel der auf der Zeitskala der Ionenaustauschchromatographie reaktiven Aluminiumkomplexe $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$, $[\text{AlOx}_3]^{3-}$, $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ und $[\text{AlF}_2]^+$ konnte das Simulationsprogramm erfolgreich eingesetzt werden, um die Reaktionen während der Trennung anhand des ICP-MS-Detektorsignals zu bestimmen und die entsprechenden Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen zu quantifizieren. Durch das vorgestellte Simulationsverfahren ist es erstmalig möglich die Spezieszusammensetzung der Aluminiumkomplexe in den Proben zu bestimmen, welche über klassische Auswerteverfahren der Chromatographie nicht zugänglich sind. Bei den untersuchten Citrat-, Oxalat- und Fluorid-Komplexen des Aluminiums zeigte sich eine bimolekulare Komplexbildungsreaktion in Kombination mit einer unimolekularen Komplexzerfallsreaktion als zentrale Reaktivität.

Weiterhin konnte eine Abhängigkeit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit vom Retentionsfaktor des Eduktes durch unterschiedliche Reaktionsraten in der mobilen und stationären Phase der chromatographischen Trennsäule erklärt werden. Während für den Zerfall des Komplexes $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ eine 10-fach bzw. für den Zerfall von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ eine rund 50-fach höhere Reaktionsrate in der mobilen Phase im Vergleich zur stationären Phase ermittelt werden konnte, fällt der Unterschied der phasenabhängigen Reaktionsrate für den Komplexzerfall von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ nur gering aus.

Zusätzlich wurde die pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten untersucht. Für alle untersuchten Komplexzerfallsreaktionen konnte dabei ein deutlicher Anstieg in der Zerfallsrate für niedrigere pH-Werte festgestellt werden. Neben den homoleptischen Komplexen wurde auch der Komplex $[\text{AlCit}(\text{HOx})_2]^{2-}$ als reaktive Spezies erkannt. Dieser sowie verschiedene Citrat- und Oxalat-Komplexe des Aluminiums nehmen in der Detoxifizierung der Aluminiumionen von Pflanzen (z.B. Buchweizen) eine herausragende Stellung ein. Es konnte gezeigt werden, dass mit der dynamischen Ionenaustauschchromatographie in Kombination mit den niedrigen Nachweisgrenzen des ICP-MS-Detektors eine sensitive Methode zur Aluminiumspeziesanalytik entwickelt wurde.

Abstract

Dynamic ion exchange chromatography of reactive aluminum complexes

A new approach for the simulation of dynamic chromatograms has been developed. The simulation program is based on a PYTHON-script. A numerical solution of the phase transfer rate of the analytes between mobile and stationary phase is used to calculate on-column analyte concentration profiles at different states of the separation process. Second order on-column reactions can be taken into account due to the known concentration profile of each analyte. Because of the modular script, combined reactions with different reaction orders can be simulated independent of the separation techniques used.

As a proof for accomplishment dynamic chromatograms generated by ion exchange chromatography and ICP-MS-detection of different aluminum-species ($[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$, $[\text{AlOx}_3]^{3-}$, $[\text{AlCit}_2]^{3-}$, $[\text{AlF}_2]^+$) has been successful analyzed. The outcome of this method are the determination of the species distributions in the samples as well as the relevant reactions and related reaction rates on the chromatographic timescale at different temperatures. Second order formation reactions of citrate-, oxalate- and fluoride-complexes have shown a strong effect on the resulting chromatograms.

Further investigations revealed that reaction rates are dependent on the retention factor of the reactant. It has been proven that mentioned observation is based on different reaction rates in the mobile and stationary phase of the column. The decomposition rate of the complex $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ was measured with 10 times higher rate in the mobile phase and $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ shows a 50 times higher rate compared to the stationary phase reaction. However for the decomposition rate of $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ the differences between the mobile and stationary phase reaction are neglectable.

Furthermore the dependency of pH values and observed reaction rate was investigated. For all measured complexes the decomposition rates increased with lower eluant pH values.

In addition to mentioned homoleptic complexes the decomposition rates of the complex $[\text{AlCit}(\text{HOx})_2]^{2-}$ has been measured. It shows that this complex in combination with $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ and $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ are essential in detoxification of plants like buckwheat.

Dynamic ion exchange chromatography with ICP-MS detection in combination with the simulation program developed in this study is a powerful analytical method for aluminum-species determination. The new methode is also useful for the investigation of reaction rates of reactive analytes in general.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Chromatographie	3
2.1.1	Chromatographische Kenngrößen	4
2.1.2	Modell der Ionenaustauschchromatographie	5
2.1.3	Modelle zur Beschreibung der chromatographischen Prozessen	6
2.1.4	Temperatureffekte in der Chromatographie	9
2.2	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)	10
2.3	Reaktionskinetik	12
2.3.1	Reaktion 1. Ordnung	12
2.3.2	Reaktion 2. Ordnung	13
2.3.3	Reaktionskinetik von Metallkomplexen in Lösung	14
2.3.4	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur	16
2.3.5	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck	17
2.4	Komplexbildungskonstanten	18
2.5	Methoden zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit	19
2.6	Dynamische Chromatographie	21
2.7	Aluminiumanalytik	24
2.7.1	Methoden der Aluminiumanalytik	24
2.7.2	Methoden der Aluminiumspeziesanalytik	24
2.7.3	Untersuchungsmethoden kinetisch labiler Aluminiumspezies	25
3	Aufgabenstellung	27
4	Simulation von reaktiven Analyten während einer chromatographischen Trennung	29
4.1	Praktische Umsetzung des Simulationsprogramms mit Python	34
4.2	Simulationsparameter und deren Auswirkungen auf das Chromatogramm ohne Reaktion auf der Säule	38
4.2.1	Die Signalform eines simulierten Peaks	38
4.2.2	Der Einfluss der Anzahl simulierter Säulenebenen auf die Signalform	39
4.2.3	Einfluss der Probenschleifengröße auf das simulierte Chromatogramm	42
4.3	Simulationsparameter und deren Auswirkungen auf ein dynamisches Chromatogramm	43
4.3.1	Der Einfluss der Anzahl simulierter Säulenebenen auf Wannenform	43
4.3.2	Einfluss der Probenschleifengröße bei Reaktionen 2. Ordnung auf der Trennsäule	44
4.3.3	Einfluss der simulierten Peakbreite auf ein dynamisches Chromatogramm	46
4.3.4	Simulation der Säulenkapazität	47
4.4	Nutzung der Simulation für die Auswertung von gemessenen Chromatogrammen	48

4.4.1	Benutzeroberfläche des Simulationsskripts	49
4.4.2	Variable Parameter des Simulationsprogramms	49
4.5	Simulation von Chromatogrammen mit Unterbrechung der Flussrate für einen definierten Zeitraum	58
4.6	Simulation von dynamischen Chromatogrammen, die durch zwei durch eine Kapillare gekoppelten Trennsäulen erhalten werden	58
5	Auswertung und Diskussion	60
5.1	Der Einfluss von verschiedenen Reaktionen der Analyten während der Trennung auf das Chromatogramm	61
5.1.1	Unimolekulare Reaktion	62
5.1.2	Reversible unimolekulare Reaktion	66
5.1.3	Bimolekulare Reaktion von zwei Komponenten	68
5.1.4	Bimolekulare Reaktion einer Komponente	71
5.1.5	Bimolekulare Bildungs- und unimolekulare Zerfallsreaktion	73
5.1.6	Aufeinanderfolgende unimolekulare Reaktionen	79
5.1.7	Aufeinanderfolgende bimolekulare Reaktionen	80
5.1.8	Konkurrierende parallele Reaktionen	81
5.1.9	Pseudo-unimolekulare Reaktion durch Zugabe eines Reaktanten zum Eluenten	83
5.2	Modellsystem Aluminium-Ethylendiamintetraessigsäure-Fluorid	85
5.2.1	Theoretische Spezieszusammensetzung des Modellsystems	87
5.2.2	Die Kinetik des Modellsystems	90
5.2.3	Einfluss chromatographischer Parameter auf die mittels der Simulation bestimmten Geschwindigkeiten des Komplexzerfalls	94
	Unterschiedliche Spezieszusammensetzung der Modelllösung	94
	Säulenlänge	96
	Flussrate	97
	Injektionsvolumen	98
	Eluentkonzentration	99
	Austauschermaterial	106
5.2.4	Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit durch on-column Peak-Parking Experimente	107
5.2.5	Untersuchungen zur Bestätigung unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten in der mobilen und stationären Phase der Trennsäule	120
5.2.6	Reaktive Analyten auf zwei gekoppelten Trennsäulen	121
5.2.7	Stopped-Flow-Methode zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit in Lösung	130
5.2.8	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert	140
5.2.9	Zusammenfassung und Vergleich der erhaltenen kinetischen Daten	144
5.3	Modellsystem Aluminium-Oxalsäure	147

5.3.1	Theoretische Spezieszusammensetzung des Modellsystems	149
5.3.2	Chromatogramme des Modellsystems	150
5.3.3	Überprüfung der reaktiven Spezies durch Simulation verschiedener Modellösungen	155
5.3.4	Auswertung der dynamischen Chromatogramme	157
5.3.5	Abhängigkeit der bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit von der Eluentkonzentration	161
5.3.6	Stopped-Flow-Experimente des Aluminium-Oxalsäure-Komplexsystems	165
5.3.7	Chromatogramme mit dem Reaktanten Oxalsäure im Eluenten	168
5.3.8	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert	172
5.4	Modellsystem Aluminium-Citrat	176
5.4.1	Theoretische Spezieszusammensetzung des Modellsystems	177
5.4.2	Chromatogramme des Modellsystems	179
5.4.3	Gemessene Speziesverteilung der Modellösungen	183
5.4.4	Bestimmung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit	186
5.4.5	Abhängigkeit der experimentell bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit von der Eluentkonzentration	188
5.4.6	Abhängigkeit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit von der Flussrate	192
5.4.7	Abhängigkeit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit vom Injektionsvolumen	193
5.4.8	Abhängigkeit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit von der Länge der Trennsäule	194
5.4.9	Abhängigkeit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit von der verwendeten stationären Phase	196
5.4.10	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert des Eluenten	201
5.5	Modellsystem Aluminium-Oxalat-Citrat	204
5.5.1	Dynamische Chromatogramme der Modellösungen	204
5.5.2	Bestimmung der ablaufenden Reaktionen und deren Reaktionsgeschwindigkeiten	209
5.5.3	Variation der Injektionsvolumina	212
5.6	Bestimmte Spezieszusammensetzung der Modellösungen	213
5.6.1	Abhängigkeit der Reaktion vom pH-Wert	214
5.7	Modellsystem Aluminium-Fluorid	216
5.7.1	Theoretische Spezieszusammensetzung des Modellsystems	217
5.7.2	Bestimmung der beobachteten Reaktionen während der kationenaustauschchromatographischen Trennung	219
5.7.3	Bestimmung der beobachteten Reaktionen während der zwitterionen-chromatographischen Trennung (ZIC)	224
5.7.4	Überprüfung der über die Simulation postulierten Retentionszeit von HF auf der Trennsäule mit zwitterionischen Austauschergruppen . . .	231

5.7.5	Abhängigkeit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert des Eluenten bei der zwitterionenchromatographischen Trennung . . .	234
5.8	Prüfung der Anwendbarkeit der dynamischen Chromatographie zur Aluminium- Speziesbestimmung in Realproben	242
6	Zusammenfassung und Ausblick	245
7	Experimenteller Teil	250
7.1	Verwendete Chemikalien	250
7.2	Verwendete Geräte	251
7.3	Verwendete Standardparameter des ICP-MS	252
7.4	Verwendete chromatographische Trennsäulen	252
7.5	Allgemeiner Versuchsaufbau für die dynamische Chromatographie	252
7.6	Eluenten und Modelllösungen	253
8	Literatur	257
9	Abkürzungsverzeichnis	281
10	Anhang	283
10.1	Auflistung der verwendeten thermodynamischen Konstanten für die Berechnung der theoretischen Spezieszusammensetzung	283
10.2	UV/Vis-Spektren	284

1 Einleitung

Für die Elementanalytik im Besonderen von Metallen sind mit dem ICP-OES und dem ICP-MS zwei leistungsstarke Methoden verfügbar, um den Gesamtgehalt eines Elements in einer Probe bestimmen zu können. In einigen Fällen reicht jedoch die Elementkonzentration einer Probe zur Beantwortung einer analytischen Fragestellung nicht aus, da Elemente chemisch unterschiedlich gebunden sein können und sich daraus unterschiedliche chemische und damit einhergehende toxikologische Eigenschaften ergeben. Die unterschiedlichen Darlegungsformen in Komplexen/Molekülen, verschiedener Oxidationszahlen oder auch Isotope der Elementen werden auch als Elementspezies bezeichnet und die quantitative und qualitative Unterscheidung dieser Spezies als Elementspeziesanalytik (ESA).

Für die Elementspeziesanalytik können verschiedenste Methoden angewendet werden. Zur Untersuchung von Elementen in unterschiedlichen Molekülen ist oftmals die Kopplung von zwei analytischen Methoden zielführend. So bietet z.B. die Chromatographie mit einem elementselektiven Detektor (ICP-OES/ICP-MS) eine oft benutzte Methode für die Elementspeziesbestimmung.^[2–9] Durch die Chromatographie ist die Auftrennung der einzelnen Spezies möglich und die genannten Detektoren erlauben eine selektive Detektion bei niedrigen Nachweisgrenzen.

Damit eine chromatographische Methode zur Auftrennung von verschiedenen Analyten geeignet ist, muss jedoch neben der unterschiedlichen Affinität der Analyten zur stationären Phase, welche durch die Wahl des chromatographischen Retentionsmechanismus angepasst werden kann, auch eine ausreichende Stabilität des Analyten auf der Zeitskala der Chromatographie gewährleistet sein. Besonders Säure/Base-Reaktionen laufen jedoch bedeutend schneller ab als eine chromatographische Trennung, wodurch die Separation von Säuren und deren korrespondierenden Basen mit dieser Methode nicht möglich ist.

In den meisten Fällen ist eine ausreichende Stabilität der Analyten vorhanden, wodurch sich die Chromatographie als Separationsmethode anbietet. So sind besonders Speziesanalysen von Chrom und Arsen chromatographisch möglich und für toxikologische Untersuchungen von großer Bedeutung.^[10–13]

Um abschätzen zu können wie labil die zu untersuchenden Elementspezies sind, welches besonders für Metallkomplexe entscheidend ist, können die literaturbekannten Wasseraustauschraten der Zentralionen als Anhaltspunkt herangezogen werden.^[14, 15] Die Abbildung 1.0.1 zeigt die logarithmische Auftragung der Wasseraustauschraten unterschiedlicher Metallionen. Chrom(III)-Komplexe zeigen daraus ableitend eine große kinetische Inertheit, wogegen die Lanthanoide vergleichsweise labile Komplexe bilden. Für die kinetische Stabilität von Metallkomplexen ist zusätzlich auch der Ligand selbst und besonders seine Zähigkeit ausschlaggebend.

Für die chromatographische Trennung von unterschiedlichen Komplexen eines Elements darf kein Zerfall während des Separationsvorgangs stattfinden. Die Reaktionsgeschwindigkeit muss somit deutlich langsamer als die Trennung sein. Untersuchungen von unterschiedlichen Elementen und Liganden zeigen, welche Elementspeziesierung mit Hilfe der Chromatographie möglich

ist und welche Komplexe kinetisch zu labil sind.^[16] Die Elemente Aluminium und Gallium stechen bei diesen Untersuchungen besonders hervor, da sich die Geschwindigkeit der Reaktion im Bereich der Zeitskala der Chromatographie befindet, wodurch während der Trennung eine unvollständig ablaufende Speziesumwandlung beobachtet werden kann.

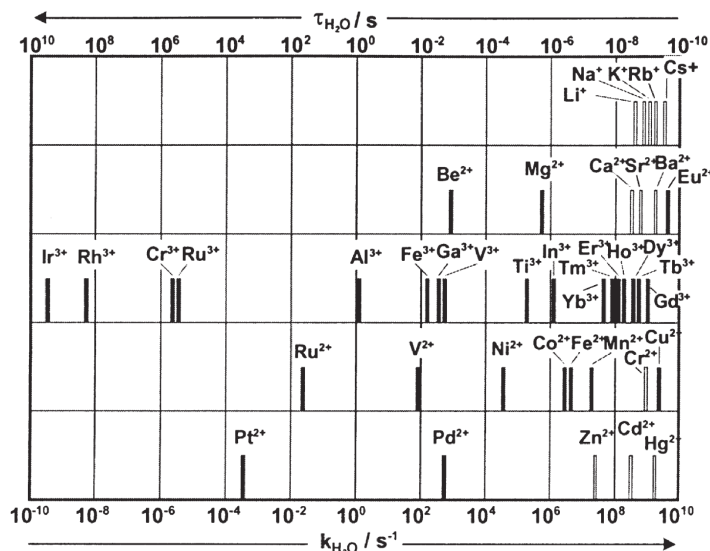


Abbildung 1.0.1: Vergleich der Wasserselbstaustauschraten verschiedener Metallionen auf einer logarithmischen Zeitskala.^[14]

Aus diesem Grund stellt die Speziation von Aluminium besonders für Umweltproben eine Herausforderung dar, wo die Aluminiumspeziation hinsichtlich toxikologischer Eigenschaften von starkem Interesse ist.^[17] Für die Analytik von solch labilen Verbindungen bietet sich die NMR-Spektrometrie an, da die Messzeiten bei dieser Methode auf einer deutlich kleineren Zeitskala liegen, jedoch sind die erreichbaren Nachweisgrenzen deutlich höher, als es mit der Kopplung LC-ICP-MS möglich ist. Da Umweltproben meist nur niedrige Konzentrationen von Aluminium aufweisen, ist es erstrebenswert, diese dynamischen Chromatogramme verschiedener Al-Spezies auswerten zu können. Zusätzlich kann dieser Effekt für eine neue Methode zu kinetischen Untersuchungen an diesen Komplexen genutzt werden.

Neben umweltanalytischen Fragestellungen für die Aluminiumspeziesanalytik ist die Labilität der Aluminiumkomplexe Grundlage vieler Anwendungen. So zeigen Komplexe von Aluminium mit Fluorid und Salen-Liganden außergewöhnliche Katalysatoreigenschaften für die asymmetrische Carboxycyanierungsreaktion von Aldehyden.^[18] Aluminiumkomplexe, wie z.B. Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) [Alq3] werden aufgrund ihrer Elektrolumineszenzeigenschaften für organische Leuchtdioden (OLED) eingesetzt, wo eine hohe Stabilität der Komplexe für eine Langlebigkeit benötigt wird.^[19] Außerdem werden Al-¹⁸F-Komplexe für die Isotopenmarkierung von Proteinen für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET) eingesetzt, wo die Reaktion des Ligandenaustausches der Aluminium-Komplexe ausgenutzt wird.^[20, 21]

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Chromatographie

Unter dem Begriff Chromatographie werden alle physikalischen Trennverfahren zusammengefasst, die auf der unterschiedlichen Verteilung der zu trennenden Komponenten in zwei Phasen beruhen. Dabei wird eine Phase (mobile Phase) gegenüber der zweiten (stationären Phase) in eine bestimmte Richtung verschoben, wodurch die Komponenten, die unterschiedliche Verteilungen in mobiler und stationärer Phase aufweisen, aufgetrennt werden.^[22]

Zur Klassifizierung kann der Aggregatzustand der mobilen Phase herangezogen werden, wodurch sich z.B. zwischen Gas- und Flüssig-Chromatographie (GC bzw. LC) unterscheiden lässt. Die Chromatographie lässt sich weiterhin durch den primären Retentionsmechanismus - dem physikalisch-chemischen Prinzip - unterteilen, auf dem die unterschiedliche Verteilung der Analyten in der stationären und mobilen Phase beruht. Dadurch kann z.B. zwischen Adsorptions-, Verteilungs-, Größenausschluss- und Ionenaustauschchromatographie unterscheiden werden.

Im analytischen Bereich wird hauptsächlich die Säulenchromatographie mit online-Detektion des Eluates verwendet, wodurch sich äußere Chromatogramme messen lassen. Mit der Dünnschichtchromatographie gibt es jedoch auch ein chromatographisches Verfahren, bei denen keine Elution der Analyten von der stationären Phase erfolgt, sondern eine Detektion im Trennmaterial erfolgt, wodurch innere Chromatogramme zugänglich sind.

Um für spezielle Analyten eine höhere Anzahl an theoretischen Trennstufen in der Flüssig-Chromatographie zu erreichen gibt es Verfahren, wie die „simulated moving bed“-Chromatographie.^[23] Ebenso können durch multidimensionale chromatographische Verfahren mit unterschiedlichen Retentionsmechanismen komplexe Proben erfolgreich aufgetrennt und untersucht werden.

2.1.1 Chromatographische Kenngrößen

In der Abbildung 2.1.1 sind wichtige chromatographische Kenngrößen in einem exemplarischen Chromatogramm, der Auftragung des Detektorsignals gegen die Zeit, dargestellt. Diese Parameter ermöglichen es, die Trennung zu charakterisieren, wodurch ein Vergleich unterschiedlicher Trennsäulen ermöglicht wird.^[24]

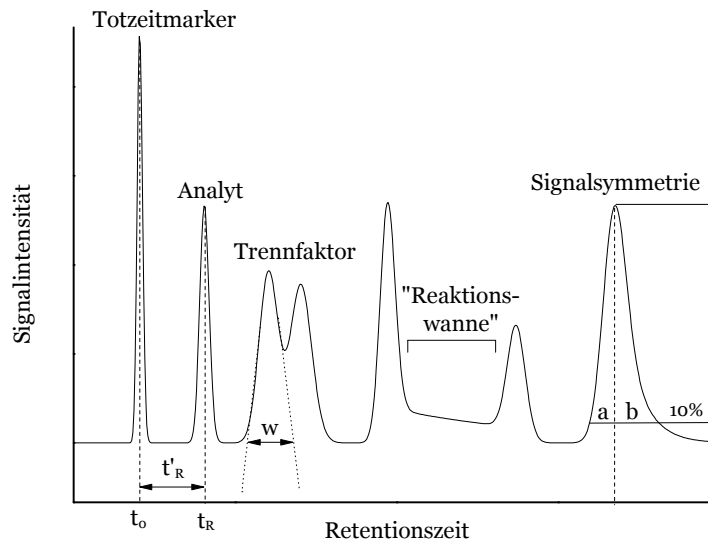


Abbildung 2.1.1: Verschiedene chromatographische Kenngrößen am Beispiel eines schematischen Chromatogramms.

Die Nettoretentionszeit (t'_R) des Analyten ergibt sich nach Gleichung 1 und ist ein Maß für die Zeit, in der sich der Analyt in der stationären Phase des chromatographischen Systems befindet. Die Totzeit (t_0) ist dabei definiert als die Zeit, die eine Komponente ohne Wechselwirkung mit der stationären Phase für die Wegstrecke durch die Trennsäule benötigt. Diese Größe kann mit einem Analyten bestimmt werden, der keine Affinität zur stationären Phase aufweist, und deshalb auch als Totzeitmarker bezeichnet wird. Die Zeitachse im Chromatogramm muss für ein Vergleich dabei um die Systemtotzeit korrigiert werden, die der Durchlaufzeit der Analyten durch das chromatographische Messsystem ohne Trennsäule entspricht.

$$t'_R = t_R - t_0 \quad (1)$$

Der Retentionsfaktor kann nach Gleichung 2 bestimmt werden und ermöglicht eine Angabe der Retention unabhängig von der verwendeten Dimension der Trennsäule.

$$k = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{t_S}{t_M} \quad (2)$$

t_S : Aufenthaltszeit des Analyten in der stationären Phase; t_M : Aufenthaltszeit des Analyten in der mobilen Phase.

Der Retentionsfaktor ist mit der Affinität des Analyten zur stationären Phase (K_c) über das Phasenverhältnis (ϕ) nach Gleichung 3 verknüpft.

$$k = \phi \cdot K_c \quad (3)$$

Um die Güte der Trennung von zwei Analyten zu beschreiben, wird die Auflösung (R) verwendet, wobei die Basispeakbreite (w) der beiden zu untersuchenden Signale in Relation zum Retentionszeitunterschied (Δt_R) nach Gleichung 4 gesetzt wird.

$$R = \frac{2 \cdot \Delta t_R}{w_1 - w_2} \quad (4)$$

Die Symmetrie von chromatographischen Signalen, die nicht immer der idealen Normalverteilung entspricht, kann mit Hilfe des Tailingfaktors (T) nach Gleichung 5 einfach quantifiziert werden. Dabei wird der Quotient der halben Peakbreite auf 10% der Signalthöhe für die aufsteigende und die absteigende Peakseite bestimmt. Ebenso ist auch eine Quantifizierung der Symmetrie über die Parameter von an das Signal angepassten Funktionen möglich.^[25]

$$T = \frac{b}{a} \quad (5)$$

2.1.2 Modell der Ionenaustauschchromatographie

In der Ionenaustauschchromatographie erfolgt die Auftrennung unterschiedlicher Ionen aufgrund der verschieden starken COULOMB-Wechselwirkung mit den gebundenen Ionen der stationären Phase. Für die Stärke der Wechselwirkung ist nicht die Formalladung der Ionen allein ausschlaggebend, sondern die Ladungsdichte („effektive“ Ladung), die in wässrigen Systemen im besonderen Maße von der Hydrathülle der Ionen beeinflusst wird. Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung muss an jedem Ion stets ein Gegenion gebunden sein. Daraus ergibt sich, dass für die Elution der Ionen ein ionischer Eluent benötigt wird, dessen Konkurrenz zum Analyten die Retentionszeit entscheidend beeinflusst.^[26, 27]

Für die Kationenaustauschchromatographie werden häufig Sulfonsäuren und Carbonsäuren als funktionelle Gruppen für die stationären Phasen eingesetzt. Für die Anionenaustauschchromatographie dagegen werden häufig quartäre Ammoniumgruppen verwendet. In der Abbildung 2.1.2 ist schematisch die konkurrierenden Reaktionen von Analyt-Ion (A^-) und Eluent-Ion (E^-) für die Anionenaustauschchromatographie gezeigt.

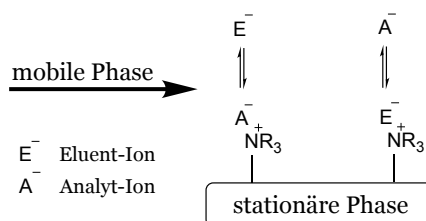


Abbildung 2.1.2: Schematische Darstellung des primären Retentionsmechanismus in der Anionenaustauschchromatographie an quartären Ammoniumgruppen.

Ausgehend von der in Abbildung 2.1.2 gezeigten Konkurrenzreaktion kann die Gleichung 6 hergeleitet werden, die den Retentionsfaktor k_A in Abhängigkeit von der Ladungen des Analyt-

Ions (x) und Eluent-Ions (y), der Gleichgewichtskonstanten $K_{A,E}$, der Austauscherkapazität Q , der Masse der stationären Phase w , dem Volumen der mobilen Phase V_m sowie der Eluentaktivität E_m beschreibt.^[28]

$$\log k_A = \frac{1}{y} \log K_{A,E} + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y} + \log \frac{\omega}{V_m} - \frac{x}{y} \log [E_m^{y-}] \quad (6)$$

Werden die für eine Trennsäule spezifischen Parameter in der Konstanten C zusammengefasst, so vereinfacht sich die Gleichung 6 zu Gleichung 7

$$\log k_A = C - \frac{x}{y} \log [E_m^{y-}] \quad (7)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich die Abhängigkeit des Retentionsfaktors eines Analyten gegen die Eluentaktivität bzw. Konzentration linearisiert auftragen, wobei sich für die Steigung der Quotient der „effektiven Ladung von Analyt- und Eluent-Ion ($\frac{x}{y}$)“ ergibt. Durch diese Auftragung ist es möglich, Retentionszeiten des Analyten für unbekannte Eluentkonzentrationen vorherzusagen. Dieses Verfahren wird in der Literatur auch als „linear solvent strength“ Modell (LSS) bezeichnet.^[29, 30] Auf der Grundlage dieser Theorie lassen sich auch computergestützte Simulationen für eine Gradientenelution erstellen, wodurch der Aufwand einer Methodenentwicklung in der Ionenaustauschchromatographie deutlich verkürzt werden kann.^[31]

2.1.3 Modelle zur Beschreibung der chromatographischen Prozessen

Da die Chromatographie eine herausragende Stellung in der Analytik einnimmt, wird nach Modellen gesucht, die die komplexen chemischen Prozesse während der Trennung ausreichend beschreiben können, um aus dem Verständnis der Einflussgrößen die Performance von chromatographischen Trennsystemen weiter zu optimieren. Ebenso können solche mathematischen Modelle die Entwicklung von neuen Methoden vereinfachen und beschleunigen, da Vorhersagen für Chromatogramme ermöglicht werden, wodurch Messzeit eingespart wird. Im gleichem Maße bilden solche Modelle die Grundlage für das Verständnis der Auswirkung von reaktiven Analyten während eines chromatographischen Trennprozesses.

Ein einfaches Bild der Chromatographie stellt das Modell der theoretischen Böden dar. Auch wenn dieses Modell in Anlehnung an die Kolonnendestillation entwickelt wurde und damit keinen realen Bezug auf die bei der Chromatographie ablaufenden Prozesse zeigt, so erfreut es sich aufgrund der Einfachheit dennoch großer Beliebtheit. Die Trennsäule wird in theoretische Böden unterteilt, in denen jeweils eine vollständige Gleichgewichtseinstellung des Analyten zwischen mobiler und stationärer Phase postuliert wird. Je mehr theoretische Böden für die Trennung zur Verfügung stehen, desto besser ist die Separation. Die Anzahl der Trennstufen kann aus der Auswertung eines Signals des Chromatogramms bestimmt werden. Besonders durch die Beschreibung der Trennleistung in Abhängigkeit des Eluentflusses, die mit der VAN-DEEMTER-Gleichung ausgedrückt werden kann, lassen sich die chromatographischen

Effekte, die zur Signalverbreiterung im Chromatogramm beitragen, für viele Anwendungen hinreichend genau beschreiben.^[32]

Andere Modelle beschreiben die Retention dynamisch, wodurch sie den real ablaufenden chemisch-physikalischen Prozessen näher kommen.^[33, 34] Diese Modelle werden unter dem Namen „*rate model*“ zusammenzufassen.^[35–37]

Am universellsten ist dabei das „*general rate model*“ (GRM). Neben peakverbreiternden Prozessen durch den Eluentfluss werden die Massentransfereffekte zwischen mobiler und stationärer Phase, Diffusionsprozesse zwischen den Partikeln und ein Adsorptionsgleichgewicht bzw. eine Adsorptionskinetik berücksichtigt.^[35, 38–40] Die Longitudinal-Diffusion in Trennsäulen leistet nur einen geringen Beitrag zur Peakverbreiterung in flüssig-chromatographischen Systemen (LC).^[41]

Da für dieses Modell eine Vielzahl von Parametern für die einzelnen Prozesse benötigt werden und diese nur aufwendig experimentell bestimmt werden können, werden oft Vereinfachungen des GRM angewendet.

Zum einen ist das THOMAS-Modell, welches oft auch als kinetisches Modell oder Reaktionsmodell bezeichnet wird, als Vertreter dafür zu nennen. Dabei wird die axiale Dispersion wie auch der Massentransfer und alle Diffusionsprozesse bei der Trennung vernachlässigt.^[37, 42, 43]

Für Ionenaustauschprozesse ist jedoch nicht die Reaktion des Austauschprozesses selbst der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, sondern die Diffusion der Analyten zur stationären Phase (vgl. Abbildung 2.1.3).^[44] Das „*reaction dispersive model*“ (RDM) erweitert das THOMAS-Modell, sodass auch axiale Dispersionsprozesse berücksichtigt werden.^[45]

Das „*lumped kinetic model*“ (LKM) wird als Überbegriff für alle über Reaktionsprozesse beschriebenen Modelle verwendet. Häufig wird dafür eine Kinetik erster Reaktionsordnung für den Phasentransfer angewendet.^[46, 47] Dieses Modell stellt die Grundlage der Berechnung von chromatographischen Signalen der in dieser Arbeit verwendeten Simulation dar.

Daneben gibt es noch das „*transport dispersive model*“, welches vom GRM ausgehend die Reaktionskinetik als sehr schnellen Prozess vernachlässigt. Das „*equilibrium dispersive model*“ (EDM) geht von einem Gleichgewichtszustand zwischen mobiler und stationärer Phase aus und vernachlässigt dagegen den Massentransferprozess.^[48, 49]

Zusätzlich zu den Möglichkeiten den chromatographischen Prozess mittels Differenzialgleichungen des GRM zu beschreiben, sind auch stochastische Ansätze verfolgt worden, um dadurch Peakformen, die in chromatographischen Prozessen entstehen, erklären zu können.^[50, 51] Häufig wird auch ein ideales Modell angenommen, in dem davon ausgegangen wird, dass es keine Dispersion gibt und der Phasentransfer sehr schnell abläuft. Die Beschreibung von asymmetrischen Signalen erfolgt dann meistens über nichtlineare Adsorptionsisothermen, wobei häufig auf die LAGMUIR- bzw. FREUNDLICH-Isotherme zurückgegriffen wird.^[52–54]

Die kinetische Beschreibung der chromatographischen Trennung sollte besonders gut für die Prozesse, die bei der Ionenaustauschchromatographie stattfinden, geeignet sein, da hierbei nach einem allgemeinen Modell geladene funktionelle Gruppen der stationären Phase durch eine Reaktion mit dem Analyt-Ion bzw. Eluent-Ion belegt werden, was in Abbildung 2.1.3 anschaulich dargestellt ist.

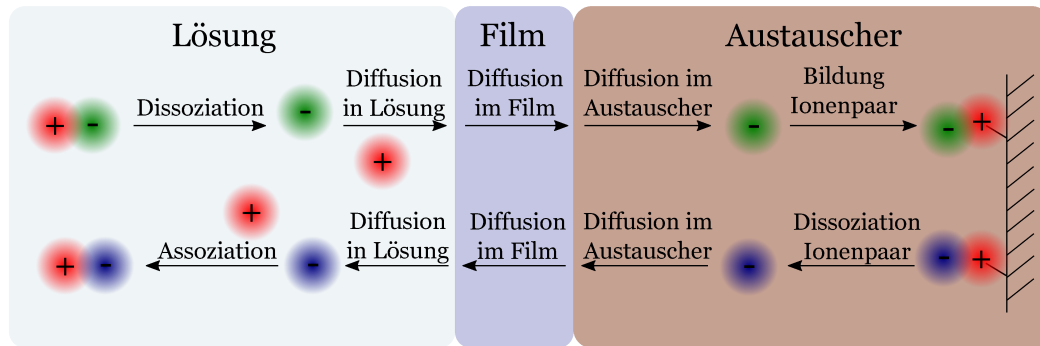


Abbildung 2.1.3: Schematische Darstellung der kinetischen Teilschritte für einen Anionenaustauschprozess nach ZAGORODNI.^[55]

Wenn der stöchiometrische Anteil an Austauscherfunktionen bekannt ist, lässt sich diese Kapazität der Trennsäule mit dem Modell beschreiben, sodass auch Sättigungen der stationären Phase, die als Überladung bezeichnet werden, mit einbeziehbar sind.

Der Ionenaustauschprozess kann auch mit Hilfe des GOUY-CHAPMAN-STERN-Modells für kleine Ionen beschrieben werden. Bei diesem Modell wird zwischen einer Adsorptionsschicht und einer diffusen Schicht am geladenen Partikel unterschieden.^[56, 57]

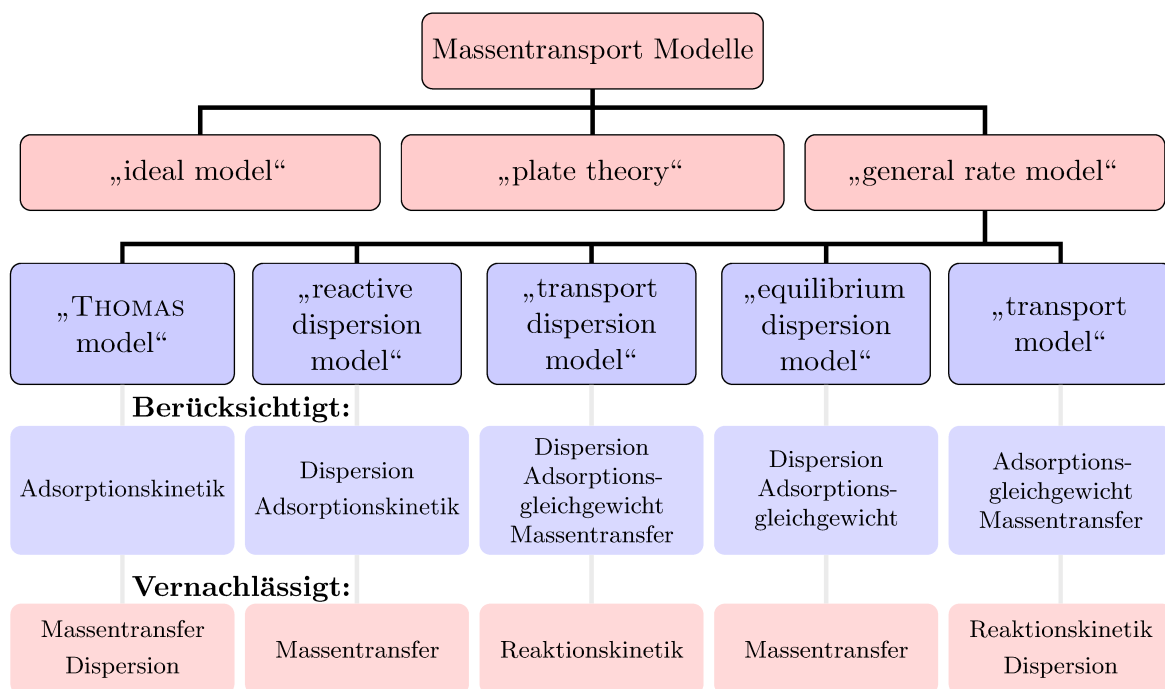


Abbildung 2.1.4: Vergleich der unterschiedlichen Modelle zur Simulation der chromatographischen Prozesse nach SHEKHAWA und RATHORE.^[37, 58]

Für die Beschreibung der Retention von großen Molekülen, wie z.B. Proteine, für die auch die Ionenchromatographie angewendet wird, hat sich das „steric mass action“ Modell (SMA) als zielführend erwiesen, bei dem nicht nur die besetzten Bindungsstellen der stationären Phase, sondern auch die Größe der Analyten berücksichtigt werden.^[59–61]

2.1.4 Temperatureffekte in der Chromatographie

Der Einfluss der Trenntemperatur auf die Retentionszeit der Analyten bei der chromatographischen Trennung lässt sich vereinfacht über die VAN'T HOFF-Gleichung beschreiben.^[62, 63] Das Verteilungsgleichgewicht eines Analyten in der Ionenaustauschchromatographie, das den Retentionsfaktor bestimmt, lässt sich mit der Gleichgewichtskonstanten K aus der VAN'T HOFF-Gleichung gleichsetzen (vgl. Gleichung 3 Seite 5). Damit ist es möglich, Retentionszeiten für unterschiedliche Trenntemperaturen zu extrapolieren, solange die Trennsäule und damit das Phasenverhältnis zwischen mobile und stationärer Phase (ϕ) sowie der Trennmechanismus als konstant angesehen werden kann.

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\Theta}{RT} + \frac{\Delta S^\Theta}{R} + \ln \phi \quad (8)$$

K : Gleichgewichtskonstante; ΔH^Θ : Reaktionsenthalpie; ΔS^Θ : Reaktionsentropie; R : ideale Gaskonstante; T : Temperatur; ϕ : Phasenverhältnis.

Dieser Zusammenhang lässt sich für alle chromatographischen Trennungen unabhängig vom Trennmechanismus verwenden.^[64–66] Liegt keine Linearität bei der Auftragung von $\ln K$ gegen T^{-1} vor, so ist es möglich, dass eine Änderung des Phasenverhältnisses mit der Temperatur für diesen Befund verantwortlich ist.^[67]

2.2 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) ist eine weit verbreitete Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Elementen. Diese Multielementmethode bietet niedrige Nachweisgrenzen, einen hohen dynamischen Bereich und die Detektion wird nur geringfügig durch die Probenmatrix beeinflusst.

Zur Analyse wird die Probe durch den Zerstäuber in ein Probenaaerosol überführt. Die gebräuchlichste Bauform dafür ist der konzentrische Zerstäuber bzw. MEINHARD-Zerstäuber (vgl. Abbildung 2.2.1(a)).^[68] Um die Größenverteilung der Aerosoltropfen zu homogenisieren wird eine Sprühkammer verwendet. Bei der für diese Arbeit verwendeten SCOTT-Sprühkammer (vgl. Abbildung 2.2.1(b)) müssen die Tröpfchen dem Gasstrom durch die Kammer folgen und werden dabei aufgrund ihrer Trägheit selektiert, wodurch sich eine mittlere Tröpfchengrößenverteilung mit einem Durchmesser von 1-5 μm ergibt. Die Sprühkammer wird zudem auf 2°C gekühlt, dadurch ergeben sich, aufgrund des geringeren Wasseranteils in der Gasphase, geringere Oxidbildungsraten im Plasma und aufgrund der kontrollierten Bedingungen werden außerdem stabilere Signale erhalten.^[69, 70]

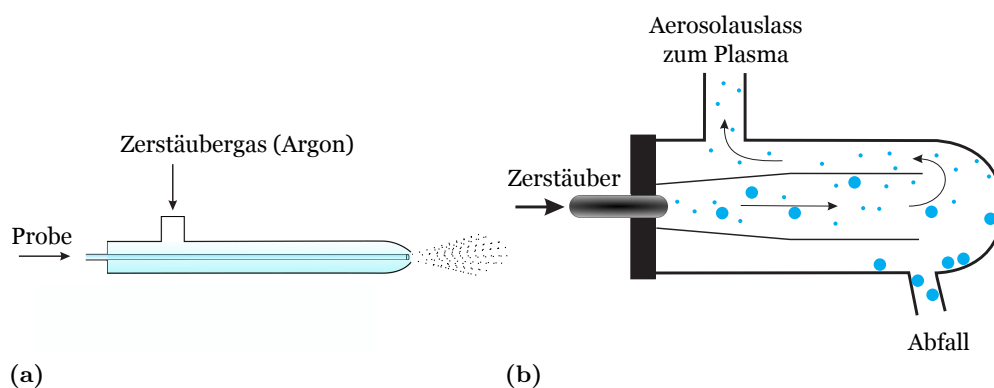


Abbildung 2.2.1: Schematischer Aufbau des konzentrischen Zerstäubers (a) und der Doppelpass (SCOTT) Sprühkammer (b).^[69]

Das Probenaaerosol gelangt zur Ionisierung in die ICP-Fackel, die in Abbildung 2.2.2 schematisch dargestellt ist. In der ICP-Fackel wird nach einer initialen Ionisierung mit einem Teslafunken das Plasmagas (zumeist Argon) durch ein hochfrequentes Wechselfeld in der Induktionsspule aufrechterhalten und mit Energie versorgt, sodass eine hohe kinetische Temperatur von bis zu 8000 K zur Verfügung steht.^[71] Das Plasmagas wird im äußerem Quarzrohr mit rund 15 L min^{-1} zugeführt und dient neben der Versorgung des Plasmas auch der Kühlung des Quarzrohrs. Das Gas wird dabei tangential eingeleitet, wodurch eine bessere Kühlung erreicht werden kann.^[72] Mit dem mittleren Quarzrohr wird das Hilfgas ($\approx 1,5 \text{ L min}^{-1}$) zugeführt, mit dem die Form des Plasmas eingestellt werden kann. Mit dem mittleren Quarzrohr wird das Probenaaerosol in das Plasma eingebracht.

Im Plasma wird die Probenmatrix verdampft, die enthaltenden Moleküle atomisiert und anschließend ionisiert. Die Analytatomte werden dabei größtenteils in einfach geladene Ionen überführt, da die im Überschuss vorhandenen Argonionen durch deren 1. Ionisierungsenergie

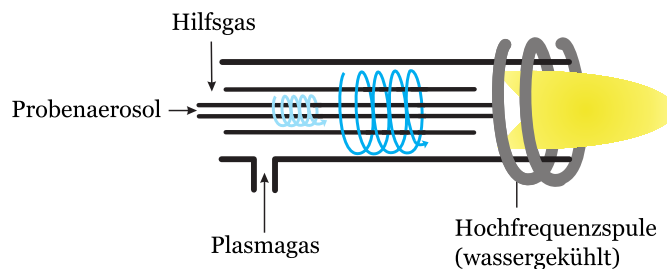


Abbildung 2.2.2: Schematische Darstellung der ICP-Fackel eines ICP-MS.^[69, 73]

von 15,6 eV als Ionisationspuffer dienen. Mit der Verwendung eines Shield-Torch-Systems kann durch einen Metallmantel das Plasma von der Spule abgeschirmt werden, wodurch doppelt geladene Ionen und polyatomare Interferenzen reduziert werden können.^[74]

Die Analytionen werden über den Sampler- und Skimmer-Cone in das Hochvakuum (10^{-5} Pa) überführt, wo der Ionenstrahl mit Hilfe von Ionenlinsen fokussiert wird. Mit Hilfe eines Photonenstops werden Neutralteilchen und das vom Plasma ausgesendete Licht, durch Umleiten des Ionenstroms über ein elektrisches Feld, entfernt. Anschließend wird der Ionenstrahl in die Reaktions- bzw. Kollisions-Zelle überführt, in der bei Bedarf unter Verwendung eines Kollisionsgases (z.B. Stickstoff, Helium) oder Reaktionsgases (Wasserstoff, Ammoniak) der Einfluss polyatomarer Interferenzen reduziert werden kann.

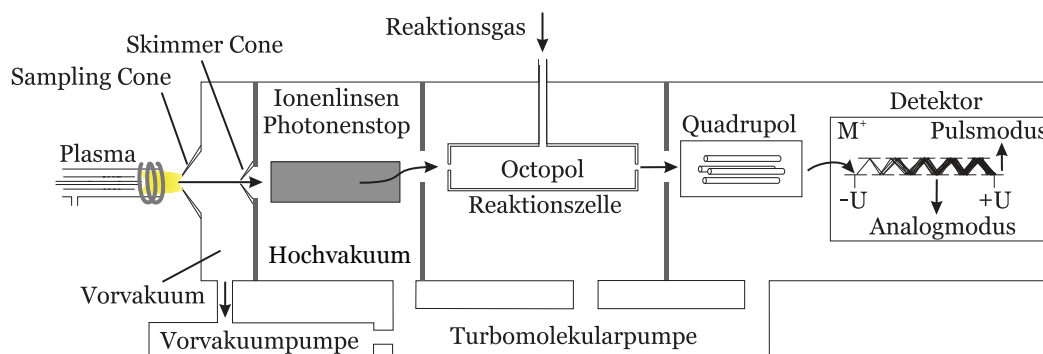


Abbildung 2.2.3: Schematische Darstellung der Bauteile eines ICP-MS.^[69]

Zur Auftrennung der einzelnen Analytionen wird ein Quadrupol verwendet. Dieser besteht aus vier quadratisch angeordneten Metallstäben, die zumeist aus Molybdän bestehen. Die sich gegenüberliegende Pole sind an eine mit einer Hochfrequenzspannung überlagerten Gleichstromquelle angeschlossen. Durch die Veränderung der Wechselstromamplitude kann die stabile, konzentrische Kreisbahn für ein bestimmtes m/z -Verhältnis modifiziert werden. Alle Ionen mit instabilen Bahnen kollidieren mit den Metallstäben und erreichen nicht den Detektor, wodurch für ein Massenspektrum der m/z -Bereich sequenziell gemessen werden muss. Die Auflösung des Quadrupols mit der Einheitsauflösung ist im Vergleich mit anderen Massenanalysatoren relativ gering, jedoch für viele Anwendungen der Elementanalytik ausreichend und durch den einfachen Aufbau kostengünstig. Eine Erhöhung der Auflösung eines Quadrupols ist möglich. Damit geht allerdings eine starke Verringerung der Empfindlichkeit einher.

Der Detektor misst alle auftreffenden Teilchen, indem diese ein Elektron beim initialen Kontakt aus der Oberfläche herausschlagen. Dieses Elektron wird mit einem Elektronenvervielfacher zu einem messbaren Impuls verstärkt. Treffen viele Ionen auf den Detektor, so kann auch der Strom der Elektronen im Elektronenvervielfacher anstelle der einzelnen Detektionspulse gemessen werden, wodurch der dynamische Bereich des Detektors deutlich vergrößert werden kann (Puls- bzw. Analog-Modus des Detektors). Allerdings müssen beide Detektionsmodi zueinander kalibriert werden.

2.3 Reaktionskinetik

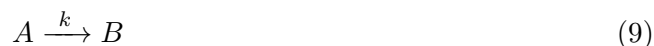
Neben den thermodynamischen Aspekten ist die Reaktionskinetik von entscheidender Bedeutung für den Ablauf einer chemischen Reaktion. Es ist entscheidend, wie schnell die Stoffumwandlung in einer Reaktionslösung erfolgt, um korrekte Vorhersagen über deren chemische Zusammensetzung zu tätigen. In komplexen Reaktionslösungen können oft mehrere Reaktionen parallel stattfinden. Über eine kinetische Reaktionskontrolle lässt sich ein Reaktionspfad begünstigen, der nicht zum thermodynamisch günstigsten Produkt führt.

Mit dem Wissen über die Reaktionsgeschwindigkeit und die Abhängigkeit der Reaktion von den einzelnen Reaktanten ist zudem eine Möglichkeit gegeben, den Mechanismus der Reaktion aufzuklären. Mit diesem Wissen lassen sich Reaktionen optimieren.

Grundlegend kann eine einzelne Reaktion in die nachfolgend beschriebenen Reaktionsordnungen eingeteilt werden. Oft werden jedoch zusammengesetzte Reaktionen beobachtet, deren zeitliche Beschreibung der Konzentrationen der beteiligten Komponenten nur über eine numerische Lösung möglich ist.

2.3.1 Reaktion 1. Ordnung

Bei einer Reaktion 1. Ordnung ist die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktion von der Konzentration einer Komponente abhängig. Im Beispiel der Reaktion 9 von der Komponente A. Das Geschwindigkeit-Zeit-Gesetz für eine solche Reaktion kann über die Gleichung 10 beschrieben werden. Eine Integration der Gleichung 10 liefert die Funktion 11, die die Konzentration von A zu jedem Zeitpunkt ($[A]_t$) in Abhängigkeit von der Startkonzentration ($[A]_0$) wiedergibt.^[75, 76]



$$-\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt} = k[A] \quad (10)$$

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt} \implies \frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt} \quad (11)$$

Da eine Reaktion 1. Ordnung nur von der Konzentration einer Komponente abhängig ist, lässt sich auch eine relative Konzentration mit der Reaktionszeit beschreiben, wodurch die exakte Startkonzentration für eine solche relative Beschreibung nicht benötigt wird.

2.3.2 Reaktion 2. Ordnung

Eine Reaktion 2. Ordnung beschreibt eine Kinetik, die von der Konzentration von zwei Komponenten abhängig ist. Exemplarisch wird dies an der Reaktion 12 gezeigt. Auch für diesen Fall lässt sich ein Geschwindigkeit-Zeit-Gesetz aufstellen (Gleichung 13). Dieses lässt sich integrieren, wodurch der zeitliche Konzentrationsverlauf der beteiligten Komponenten in Abhängigkeit von der Geschwindigkeitskonstanten, der Startkonzentrationen der Komponente A ($[A]_0$) und der Komponente B ($[B]_0$) ermöglicht wird.^[75, 76]



$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} = k[A][B] \quad (13)$$

$$\frac{[B]_0[A]_t}{[A]_0[B]_t} = e^{([A]_0 - [B]_0)kt} \quad (14)$$

Der relative Konzentrationsverlauf eines Eduktes bei unterschiedlichen Reaktionsordnungen ist in der Abbildung 2.3.1 dargestellt. Deutlich ersichtlich ist die Verringerung der Reaktionsrate bei höherer Reaktionsordnung mit steigender Reaktionszeit. Zusätzlich ist der Verlauf einer Reaktion 0. Ordnung eingezeichnet, die sich unabhängig von der Konzentration der Reaktanten zeigt. Die Reaktionsordnung, die Potenz mit der die Konzentration in das Geschwindigkeitsgesetz eingeht, kann oft nur über Experimente bestimmt werden und muss nicht in allen Fällen ganzzahlig sein.

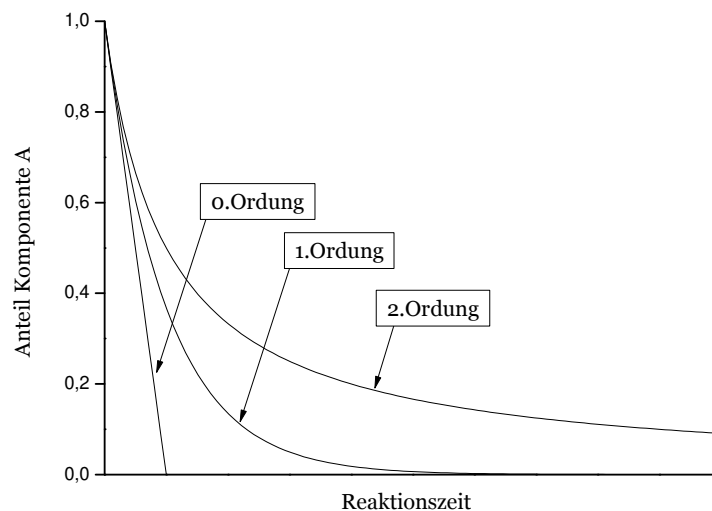


Abbildung 2.3.1: Vergleich der Konzentrationsänderung eines Eduktes unter verschiedenen Reaktionsordnungen.

2.3.3 Reaktionskinetik von Metallkomplexen in Lösung

Diffusionskontrolle

Für bimolekulare Reaktionen in Lösung, wozu auch der Ligandenaustausch bei Komplexen zählt, gibt es, bedingt durch das nötige Aufeinandertreffen der Reaktionspartner, eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion durch die Diffusion der Reaktanten zueinander gegeben und dadurch begrenzt. Wenn dies der Fall ist, so wird von einer Diffusionskontrolle gesprochen. Die dann maximal erreichbare Reaktionsgeschwindigkeit ist nach Gleichung 15 vom Diffusionsfaktor abhängig und kann für wässrige Systeme grob in der Größenordnung von $1,5 \cdot 10^{11} \frac{L}{mol \cdot s}$ abgeschätzt werden. Für die im Vergleich zu den Diffusionsprozessen langsam ablaufenden Reaktionen, die chromatographisch untersucht werden können, ergibt sich dadurch keine Abhängigkeit von Diffusionsprozessen.^[77, 78]

$$k = 4\pi N_L(D_A + D_B)(r_A + r_B) \quad (15)$$

D: Diffusionskoeffizient; r: Radius der Reaktanten; N_L Teilchenanzahl pro Volumen.

Klassifizierung von Ligandsubstitutionsreaktionen

Ligandsubstitutionen können anhand des mechanistischen Ablaufs der Reaktion klassifiziert werden. Dabei sind zwei Grenzfälle zu betrachten.

Zum einen kann im ersten Schritt die Anlagerung des neuen Liganden an den Komplex erfolgen, wobei die Koordinationszahl (KZ) des Metallzentrums erhöht wird. Im Anschluss erfolgt die Abspaltung des alten Liganden. In diesem Fall wird von einem Assoziationsmechanismus (A) gesprochen.

Erfolgt dagegen im ersten Schritt die Abspaltung des alten Liganden unter Verringerung der Koordinationszahl am Metallzentrum und erst danach die Koordination des neuen Liganden, so liegt ein Dissoziationsmechanismus (D) vor.

Oft können für Ligandsubstitutionsreaktionen jedoch nicht diese Grenzfälle beobachtet werden. Stattdessen findet ein konzertierter Ablauf von der Anlagerung des neuen Liganden und Abspaltung des alten Liganden statt, der auch Interchange-Mechanismus genannt wird. Eine Zwischenstufe ist für die Reaktion nicht nachweisbar (vgl. Abbildung 2.3.2). In Abhängigkeit der Bedeutung der Bindungsbildung bzw. des Bindungsbruchs für die Reaktion kann jedoch zwischen einem assoziativen (I_a) bzw. dissoziativen (I_d) Interchange-Mechanismus unterschieden werden.^[79–82]

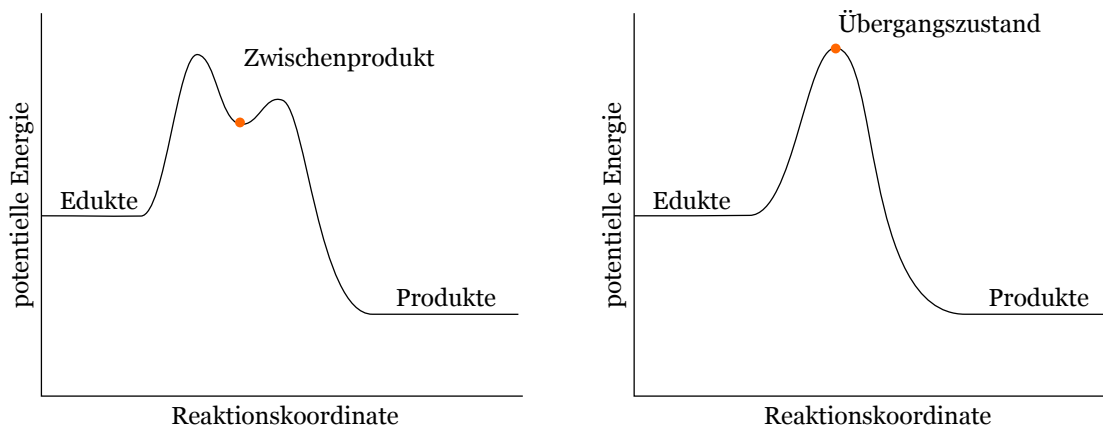
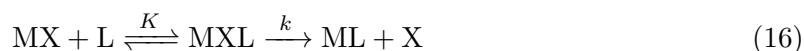


Abbildung 2.3.2: Unterschiedliche Energieprofile der Grenzfälle (A bzw. D) über eine Zwischenstufe (links) und I_a- bzw. I_d-Mechanismus mit Übergangszustand (rechts).

Für die Substitutionsreaktionen an Al³⁺ wird oft im Gegensatz zu anderen dreiwertigen Metallionen, welche einen assoziativen Ligandenaustausch aufweisen, ein I_d bzw. D-Mechanismus festgestellt. Dieses Verhalten lässt sich mit dem großen sterischen Anspruch aufgrund des kleinen Ionenradius von Al³⁺ (67,5 pm; KZ 6) begründen, wodurch eine Erhöhung der Koordinationszahl im Übergangszustand energetisch ungünstig ist.^[83, 84]

Für die Beschreibung vieler Ligandenaustauschreaktionen kann der EIGEN-WILKINS-Mechanismus herangezogen werden. Dabei wird, wie in Gleichung 16 gezeigt, ein vorgelagertes Gleichgewicht eines Stoßkomplexes angenommen, der zu dem Produkt mit der Geschwindigkeitskonstante k reagiert.^[85]



Die Reaktionsrate der Reaktion kann mit Gleichung 17 beschrieben werden.

$$-\frac{d[\text{MX}]}{dt} = k \cdot [\text{MXL}] = k \cdot K \cdot [\text{MX}] \cdot [\text{L}] = k' \cdot [\text{MX}] \cdot [\text{L}] \quad (17)$$

Für die Bestimmung des vorgelagerten Gleichgewichts (K) ist es möglich die EIGEN-FUOSS-Gleichung zu verwenden.^[86, 87] Die Bestimmung der Reaktionsrate kann jedoch auch mit der Konstante k' erfolgen, die sich aus dem Produkt von k und K zusammensetzt.

2.3.4 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur

Üblicherweise steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur, da dadurch mehr Energie für die Überwindung des Übergangszustandes verfügbar ist (vgl. Abbildung 2.3.2 rechts). Um diesen Zusammenhang beschreiben zu können, gibt es zum einen die empirische **ARRHENIUS**-Gleichung 18 und zum anderen die **EYRING**-Gleichung 19 bzw. 20, die aus der Theorie des Übergangszustandes resultiert.^[88]

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (18)$$

k: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante; A: Frequenzfaktor; R: universelle Gaskonstante;
 E_A : Aktivierungsenergie; T: Temperatur.

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (19)$$

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (20)$$

k_B : Boltzmann Konstante; h: Plancksches Wirkungsquantum; ΔH^\ddagger : Aktivierungsenthalpie;
 ΔS^\ddagger : Aktivierungsentropie.

Mit beiden Gleichungen kann für die meisten Reaktionen ein linearer Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der Temperatur hergestellt werden, wodurch eine Extrapolation bzw. Interpolation von Messdaten möglich ist. In manchen Fällen ist auch ein nichtlineares **ARRHENIUS**-Verhalten bekannt.^[89] Solches nichtlineares **ARRHENIUS**-Verhalten kann jedoch mit modernen Theorien, z.B. dem Konzept der Transitivität, beschrieben werden.^[90] Die **EYRING**-Gleichung leitet sich aus theoretischen Überlegungen der Reaktionen über einen aktivierten Zustand her (Theorie des Übergangszustandes). Im Vergleich mit dem **ARRHENIUS**-Modell für die Temperaturabhängigkeit der Kinetik lässt sich feststellen, dass die Aktivierungsenergie aus der **ARRHENIUS**-Theorie mit der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger , der **EYRING**-Theorie, nach Gleichung 21 verknüpft ist und der Frequenzfaktor A mit der Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger über die Gleichung 22 beschrieben werden kann.

$$E_A = \Delta H^\ddagger + RT \quad (21)$$

$$A = \frac{ek_B T}{h} e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (22)$$

Die Bestimmung der Aktivierungsentropien und Aktivierungsenthalpien mit Hilfe der **EYRING**-Gleichung zur Charakterisierung des Übergangszustandes wird oft verwendet, um Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen zu können.^[91, 92]

2.3.5 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck

Verändert sich durch die Reaktion das Volumen, das die an der Reaktion beteiligten Stoffe im Übergangszustand einnehmen, so spricht man bei der Reaktion von einem Aktivierungsvolumen. Durch diese Volumenänderung ist die Reaktionsgeschwindigkeit einer solchen Reaktion abhängig vom Druck nach Gleichung 23.

$$\ln(k) = \ln(k_0) - p \cdot \frac{dV^\ddagger}{RT} \quad (23)$$

Bei einem negativen Aktivierungsvolumen wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Druckerhöhung beschleunigt, wogegen bei einem positiven Aktivierungsvolumen die Reaktion langsamer ausfällt.^[93] Durch Bestimmung des Aktivierungsvolumens lassen sich Aussagen zum Übergangszustand der Reaktion treffen. Dabei ist bei einem negativen Aktivierungsvolumen von einem assoziativen Mechanismus und bei einem positiven Aktivierungsvolumen von einem dissoziativen Mechanismus auszugehen (vgl. Abschnitt 2.3.3).

2.4 Komplexbildungskonstanten

Von einem chemischen Gleichgewicht wird gesprochen, wenn eine statische makroskopische Konzentrationsverteilung durch in Konkurrenz stehende Reaktionen erreicht ist. Dies ist für die beispielhafte Reaktion 24 der Fall, wenn die Hin- und die Rückreaktion gleich schnell abläuft und damit Gleichung 25 erfüllt wird.



$$[C]^c \cdot [D]^d \cdot k_{-1} = [A]^a \cdot [B]^b \cdot k_1 \quad (25)$$

a, b, c, d : stöchiometrischer Faktor der Reaktanten A,B,C und D; k : Geschwindigkeitskonstante der Hin- und Rückreaktion.

Daraus leitet sich das Massenwirkungsgesetz durch Umformung ab, womit sich direkt der Zusammenhang aus der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten und den Geschwindigkeitskonstanten nach Gleichung 26 ergibt.

$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (26)$$

Für Komplexe wird von der Komplexbildungs- bzw. Dissoziationskonstanten gesprochen. Oft unterliegen die Reaktanten zusätzlich einer Gleichgewichtsreaktion, sodass die verfügbare Konzentration eine zusätzlichen Abhängigkeit aufweist. Einen besonderen Fall dafür stellen Liganden dar, deren Verfügbarkeiten durch ein Säure-Base-Gleichgewicht beeinflusst werden. Um für solche Fälle die Konzentrationsverteilung der Komponenten im Gleichgewicht zu bestimmen, werden häufig effektive Komplexbildungskonstanten verwendet, die für einen konkreten pH-Wert angepasste Konstanten darstellen.

Für die Berechnung der thermodynamisch günstigsten Speziesverteilung in wässrigen Lösungen, in denen viele Gleichgewichte zu berücksichtigen sind, werden Computersimulationen wie z.B. VISUAL MINTEQ oder GEOCHEM eingesetzt. Aus den Parametern der Konzentrationen der Einzelkomponenten können die für das Gleichgewicht entscheidenden Aktivitäten der Komponenten mit der DAVIS-Gleichung abgeschätzt werden. Zusätzlich müssen für alle möglichen Komponenten der Reaktionslösung die Gleichgewichtskonstanten (25°C) bekannt sein. Um die Änderung der Speziesverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur zu berücksichtigen, können die Gleichgewichtskonstanten mit der Standardreaktionsenthalpie über die VAN'T HOFF Gleichung angepasst werden.

2.5 Methoden zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

Für die Wahl der Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion müssen neben der quantitativen Detektierbarkeit der Edukte bzw. Produkte auch die Temperatur sowie die Zeitskala, in der die Reaktion stattfindet, berücksichtigt werden.^[94] Die Abbildung 2.5.1 zeigt ausgewählte Methoden im Vergleich zur Größenordnung der beobachtbaren Reaktionsgeschwindigkeit.^[91, 95, 96]

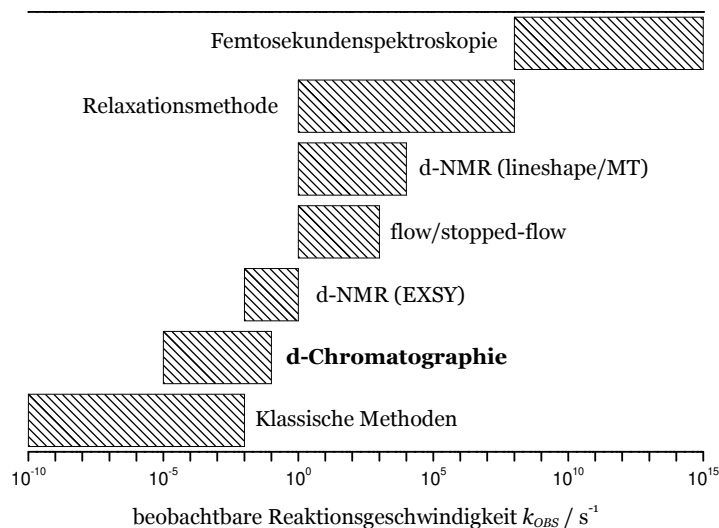


Abbildung 2.5.1: Gegenüberstellung verschiedener kinetischer Methoden hinsichtlich der beobachtbaren Reaktionsgeschwindigkeiten.^[91, 95, 96] (d-NMR: dynamische NMR-Spektroskopie; MT: Magnetisierungs-Transfer-Experimente; EXSY: Exchange Spectroscopy NMR)

Unter den klassischen Methoden sind solche zusammengefasst, deren beobachtbare Reaktionszeit mehr als eine Minute beträgt. Durch diesen Umstand lassen sich solche Reaktionen vergleichsweise einfach verfolgen, indem die Reaktanten in einem Reaktionsgefäß gemischt werden und der Reaktionsfortschritt mit geeigneten analytischen Mitteln online oder offline bestimmt wird. Dabei können z.B. die Methoden der Spektroskopie (IR, UV/Vis), Konduktometrie, Potentiometrie, Voltametrie sowie chromatographischen Methoden (HPLC, GC) Verwendung finden.

Für schneller ablaufende Reaktionen wurden flow bzw. stopped-flow-Methoden entwickelt. Dabei werden zwei Reaktionslösungen mit konstanter Flussgeschwindigkeit in einer Mischkammer vereint, wodurch die Reaktion gestartet wird. Mit spektroskopischen bzw. Massenspektroskopischen Verfahren kann entlang der Reaktionskapillaren an unterschiedlichen Stellen und damit zu unterschiedlichen Reaktionszeiten Proben vermessen werden. Bei der stopped-flow-Methode wird der Fluss der Reaktionslösung in der Detektionszelle gestoppt und die Änderung der Probenzusammensetzung in der Detektorzelle in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.^[97, 98]

Die chromatographischen Methoden, die zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten eingesetzt werden können, lassen sich grob in drei Gruppen unterteilen. Hier gibt es zunächst die für langsame Reaktionen mögliche offline-Bestimmung als Detektor bei klassischen Mischmethoden.^[99] Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung der Chromatographie

zur Auftrennung bzw. Aufreinigung der Reaktionsedukte mit anschließender Bestimmung der Analytzusammensetzung zu unterschiedlichen Zeitpunkten - erneut mittels Chromatographie. Auch dafür muss jedoch die untersuchte Reaktion deutlich langsamer ablaufen, als die chromatographische Trennung. Dabei kann eine vollständige Elution von der Trennsäule erfolgen oder auch ein Anhalten des Flusses der mobilen Phase, sodass der Reaktant auf der Trennsäule für die Reaktionszeit verbleibt.^[96, 100] Die dritte Methode stellt die dynamische Chromatographie dar und ist Gegenstand dieser Arbeit. Die Methode wird gesondert in Abschnitt 2.6 beschrieben.

Bei den Methoden zur Untersuchung von schnelleren Reaktionen mittels NMR-Spektroskopie können drei Typen unterschieden werden. Zum einen ist eine lineshape-Analyse möglich.^[101] Dabei wird ausgenutzt, dass im NMR-Spektrum bei Reaktionen auf der Zeitskala der Messung eine Koaleszenz der Signale auftritt, die für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit ausgenutzt werden kann. Außerdem können Magnetisierungstransfer-Experimente^[102, 103] und 2D Exchange Spectroscopy-Experimente^[104] (EXSY) zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit eingesetzt werden.

Für die Untersuchung besonders schneller Reaktionen können Sprung-Methoden verwendet werden, die unter anderem von EIGEN entwickelt wurden, wofür er 1967 den Nobelpreis für Chemie erhielt.^[105, 106] Dabei wird durch die Änderung von pH-Wert, Druck, Temperatur, eines elektrischen Feldes oder durch einen Lichtblitz das chemische Gleichgewicht gestört.^[107] Diese Änderung kann experimentell sehr schnell erfolgen, wodurch im Anschluss die transiente Beobachtung der erneuten Gleichgewichtseinstellung mit geeigneten Detektoren möglich ist. Somit lassen sich auch sehr schnell ablaufende Reaktionen, wie z.B. Säure-Base-Reaktionen, kinetisch untersuchen.

Für noch schneller ablaufende Reaktionen bzw. zur Beobachtung des Übergangszustandes müssen spektroskopische Methoden, wie die Femtosekunden-Spektroskopie, angewendet werden.^[108, 109] Für die Entwicklung dieser kinetischen Methode erhielt ZEWAİL 1999 den Nobelpreis für Chemie. Werden noch kleinere Zeitskalen benötigt, wie z.B. für die verzögerte Photoemission aus einem angeregten Zustand, so konnten diese Größenordnungen mit Laserpulsen im Attosekundenbereich (10^{-18} s) erreicht werden.^[110]

2.6 Dynamische Chromatographie

Der Begriff dynamische Chromatographie wird verwendet, wenn eine chemische Reaktion der Analyten auf der Zeitskala des chromatographischen Trennprozesses stattfindet. Dabei zeigen nur solche Reaktionen einen Einfluss auf das Chromatogramm, bei denen Reaktionsprodukte und Reaktionsedukte unterschiedliche Retentionszeiten aufweisen. Durch eine kontinuierliche Reaktion während der Trennung verändert sich die mittlere Retentionszeit der reagierten Komponente ebenfalls kontinuierlich, sodass ein Plateau bzw. eine „Wannenform“ zwischen den Retentionszeiten der Signale von Edukt und Produkt entsteht (vgl. Abbildung 2.1.1 Seite 4).^[111, 112]

Im Jahr 1960 wurde mit Hilfe von Computersimulationen erstmalig eine Reaktion nach erster Reaktionsordnung ($A \rightarrow B$) während der gaschromatographischen Trennung ausführlich beschrieben.^[113] Dieser Reaktionstyp tritt auch bei der ionenaustauschchromatographischen Trennung des Komplexes Monooxalatogallium(III) auf, der während der Trennung zu Ga^{3+} zerfällt.^[114]

Reversible Reaktionen nach erster Reaktionsordnung ($A \rightleftharpoons B$) erzeugen bei dünnschichtchromatographischen Trennungen unter bestimmten Umständen drei anstatt der zu erwartenden zwei Signale, wenn die Detektion der „Reaktionswanne“ aufgrund hoher Nachweisgrenzen nicht möglich ist. Dieses Verhalten konnte mit einer stochastischen Methode erfolgreich beschrieben und damit aufgeklärt werden.^[115] Aus der Simulation der dynamischen Chromatogramme ergibt sich die Möglichkeit, solche chromatographische Methoden für die Bestimmung von Aktivierungsenergien der Umwandlungsreaktionen von Stereoisomeren zu verwenden, die häufig über reversible Reaktionen nach erster Reaktionsordnung ablaufen. Dadurch ist eine einfache Möglichkeit geschaffen, die Stabilität der für die Wirkung wichtigen Spezies für pharmakologische Erzeugnisse zu bestimmen, da ein Racemat als Probe ausreichend ist.^[96, 116] Die Konzepte der dynamischen Chromatographie, die für die Gaschromatographie erarbeitet wurden, können einfach auf andere Separationsmethoden übertragen werden, sodass neben der GC^[117] auch die Verwendung von flüssigchromatographischen Methoden, wie HPLC^[118–121] und auch Elektromigrationsmethoden^[122] sowie überkritischen Fluidchromatographie^[123] ermöglicht wird. Somit stehen verschiedenste Methoden für die Trennung von labilen Stoffen zur Auswahl, bei denen eine kinetische Auswertung der erhaltenen Chromatogramme möglich ist.^[100, 124, 125] Durch die Verwendung geeigneter Eluenten kann die chromatographische Trennung auch bei niedrigeren Temperaturen erfolgen, wodurch der dynamische Bereich der Methode deutlich gesteigert wird.^[126]

Auch bei multidimensionalen chromatographischen Methoden können reaktive Prozesse beobachtet werden. Durch die nötige schnelle Trennung in der zusätzlichen Dimension eignet sich besonders die Gaschromatographie für solche Verfahren.^[127, 128]

Viele Veröffentlichungen haben das Ziel eine möglichst einfache und schnelle Auswertung der beobachtbaren Umwandlungsreaktionen zu ermöglichen, wobei anfänglich eine numerische Lösung des GRM (general rate model) mit zusätzlicher Berücksichtigung der Reaktionskinetik verwendet wurde.^[129] Dieses Verfahren ist jedoch sehr rechenintensiv. Über eine stochastische

Beschreibung solcher reaktiven Systeme kann eine deutliche Beschleunigung der Auswertung erreicht werden.^[115, 130] Aktueller Stand der Forschung ist, dass anhand von Chromatogrammparametern wie Retentionszeit, Peakbreite und besonders der Höhe der „Reaktionswanne“ über eine von TRAPP entwickelte Gleichung 27 eine sehr gute Abschätzung der Austauschrate erfolgen kann, wodurch aufwendige rechnergestützte Simulationsprogramme entfallen und eine deutlich schnellere Auswertung der dynamischen Chromatogramme ermöglicht wird.^[131–133]

$$\begin{aligned}
k = & -\frac{1}{t_R^A} \ln \left[\frac{(c_A^0 + c_B^0)}{(t_R^B - t_R^A)} \left(1 - \frac{h_{\text{Wanne}}}{100} \left(0,5 - \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \right) \right) \right] \\
& - \frac{1}{t_R^A} \ln \left[\frac{(c_A^0 + c_B^0)}{(t_R^B - t_R^A)} \left(1 - \frac{h_{\text{Wanne}}}{100} \left(0,5 - \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \right) \right) \right] \\
& + c_A^0 \frac{0,01 h_{\text{Wanne}} e^{-\frac{(t_R^B - t_R^A)^2}{2\sigma_A^2}} - e^{-\frac{(t_R^B - t_R^A)^2}{8\sigma_A^2}}}{\sigma_A \sqrt{2\pi}} \\
& + c_B^0 \frac{0,01 h_{\text{Wanne}} - e^{-\frac{(t_R^A - t_R^B)^2}{8\sigma_B^2}}}{\sigma_B \sqrt{2\pi}} \quad (27)
\end{aligned}$$

t_R^A/t_R^B : Retentionszeit Analyt A bzw. B; c_A^0/c_B^0 : Konzentration Analyt A bzw. B in der Probe;
N: theoretische Bodenzahl; σ_A/σ_B : Standardabweichung der Retentionszeit des Analyten A bzw. B;
 $h_{\text{Wanne}} = 100 \cdot \frac{c(t_R)}{c(t_R^A)}$.

Die gezeigte Gleichung lässt sich auch dahingehend anpassen, dass zusätzlich unterschiedliche Empfindlichkeiten des Detektors für die an der Reaktion beteiligten Analyten Berücksichtigung finden können.^[134] Einschränkung ist jedoch zu erwähnen, dass diese Gleichung nur für das häufig zu beobachtende Reaktionsschema nach Gleichung 28 verwendet werden kann. Für komplexere reaktive Prozesse muss weiterhin eine Lösung des GRM mit Berücksichtigung einer Stoffumwandlung mit den Messdaten verglichen werden, weshalb für die Auswertung der in dieser Arbeit beschriebenen dynamischen Chromatogramme nicht auf diese Vereinfachung zurückgegriffen werden kann.



Neben der korrekten Bestimmung der beobachteten kinetischen Konstanten ist jedoch zu beachten, dass unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten in der mobilen und stationären Phase des chromatographischen Systems auftreten können. Zur Untersuchung solcher unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten werden häufig Literaturwerte von kinetischen Methoden in Lösung mit den Ergebnissen der dynamischen Chromatographie verglichen. Daraus lässt sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit der betrachteten Reaktion in der stationären Phase des Trennmaterials berechnen.^[132, 134–136] Es gibt auch Fälle, in denen die stationäre Phase einer chromatographischen Trennsäule katalytische Eigenschaften für die beobachtete Reaktion aufweist, wodurch eine Reaktion ausschließliche in der stationären Phase abläuft.^[137]

Deutlich seltener lassen sich komplexere kinetische Prozesse während einer Trennung beobachten, sodass dazu auch weniger Veröffentlichungen zu finden sind.

Bimolekulare Reaktionen nach dem Schema der Gleichung 29 treten dabei häufig bei der Injektion von Reaktanten in ein chromatographisches System auf, die sich nicht im Gleichgewicht befinden.



Solche Systeme werden als chromatographische Reaktoren bezeichnet, da die Reaktion und die chromatographische Separation gleichzeitig erfolgen. Da die Reaktionsprodukte hierbei kontinuierlich von den Reaktionsedukten entfernt werden, werden durch eine derartige Syntheseführung durch das Prinzip von LE CHATELIER deutlich höhere Ausbeuten erzielt. Zum Verständnis solcher chromatographischen Reaktoren werden die gleichen Theorien wie für die ablaufenden Prozesse der dynamischen Chromatographie verwendet, jedoch sind die Anfangswerte unterschiedlich.^[138, 139]

Zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von bimolekularen Reaktionen lassen sich auch die Edukte mit unterschiedlichen Retentionszeiten nacheinander auf das Trennsystem aufgeben, wobei das Konzentrationsprofil und die Zeit der Überlagerung der Signale entscheidend für den Umsatz ist.^[137] Tritt jedoch zusätzlich eine Rückreaktion wie in Gleichung 30 gezeigt auf, wird die Auswertung solcher Analysen aufwendiger.^[140]



Erstmalig wurde 1970 eine reversible bimolekulare Reaktion der Reaktion 31 bei der Gaschromatographie beobachtet.^[141, 142] Aufgrund der geringen Bodenzahlen von nur rund 500 überlagern sich die breiten Konzentrationsprofile von Brom und Iod während der Trennung deutlich, wodurch die bimolekulare Reaktion ermöglicht ist. Eine Auswertung der Chromatogramme und die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten konnte durch eine numerische Simulation erfolgen.



Solche Reaktionen nach Gleichung 30 während der chromatographischen Trennung sind außerdem noch bei der Dimerbildung von Analyten zu beobachten.^[143]

2.7 Aluminiumanalytik

2.7.1 Methoden der Aluminiumanalytik

Um den Gesamtgehalt von Aluminium in einer Probe zu bestimmen, sind verschiedene Methoden verfügbar. Heutzutage werden dafür hauptsächlich die Methoden der ICP-OES, ICP-MS und GF-AAS eingesetzt. Neben den atomspektrometrischen Verfahren sind auch Fluoreszenzdetektionen^[144, 145] und potentiometrische Messmethoden möglich.^[146–148]

Für Fragestellungen in denen orts aufgelöste Informationen der Aluminiumkonzentration in oft biologischen Proben benötigt werden, sind bildgebende Verfahren über die Fluoreszenzspektroskopie^[149] sowie Laserablation-ICP-MS^[150] möglich.

2.7.2 Methoden der Aluminiumspeziesanalytik

Für viele analytische Fragestellungen ist die Bestimmung der Gesamtkonzentration an Aluminium in einer Probe nicht ausreichend, sondern es bedarf der qualitativen und quantitativen Bestimmung der Aluminiumspezies. Dabei sind vor allem für die Umweltanalytik und für biologische Proben die Bestimmung der Aluminium-Komplexe mit organischen Säuren und anorganischen Anionen in wässrigen Systemen von Interesse.^[151, 152]

Für Bodenproben wurden Extraktionsverfahren entwickelt, wodurch jedoch keine exakte Speziesbestimmung möglich ist, jedoch eine Einschätzung für die Bioverfügbarkeit erreicht wird.^[153, 154]

Eine oft angewendete Methode für die Aluminiumspeziesierung ist die NMR-Spektroskopie, die den Vorteil bietet, dass kein Eingriff in die Probenmatrix erfolgen muss, sodass eine Verfälschung des Analysenergebnisses durch die Probenvorbereitung außer Acht gelassen werden kann. Dabei lässt sich einerseits direkt die chemische Verschiebung im ^{27}Al -NMR-Spektrum verwenden, wodurch sich jedoch in Abhängigkeit von der Komplexgeometrie unterschiedlich scharfe Signale ergeben, die die Nachweisgrenzen maßgeblich beeinträchtigen.^[155] Andererseits können die ^{19}F , ^{13}C bzw. ^1H -Kerne der Liganden der entsprechenden Aluminiumkomplexe für die Analyse verwendet werden, die eine empfindlichere Detektion ermöglichen.^[156, 157]

Ein großer Nachteil der NMR-Spektroskopie sind jedoch die vergleichsweise hohen Nachweisgrenzen, wodurch ein Bedarf an empfindlicheren Methoden für die Aluminiumspeziesanalyse gegeben ist.

An dieser Stelle sei noch die Kristallstrukturanalyse genannt, die für die Strukturaufklärung sehr nützlich ist. Es werden jedoch Einkristalle benötigt, wodurch die Untersuchung von wässrigen Lösungen nicht möglich ist.^[158] Auch sind Untersuchungen von Aluminiumkomplexen mit der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) zur Untersuchung der Koordinationsgeometrie bekannt.^[159] Ebenso lassen sich einige Aluminiumkomplexe durch unterschiedliche Absorptionsbanden im FTIR-Spektrometer voneinander unterscheiden.^[160, 161]

Deutlich niedrigere Nachweisgrenzen liefern gekoppelte Methoden von empfindlichen Detektoren für Aluminium und Trenntechniken für die Separation der Spezies. Dafür kann z.B. auf die Kationenaustauschchromatographie mit anschließender Nachsäulenderivatisierung mit

Tiron (1,2-Dihydroxybenzol-3,5-disulfonsäure) zurückgegriffen werden, wodurch eine UV/Vis-Detektion von Aluminium ermöglicht wird.^[162–164] Neben Tiron lässt sich auch Morin und Lumogallion für die Derivatisierung einsetzen, wobei jedoch besonders Oxalsäure und Citronensäure sowie Gallium die Detektion erheblich stören können.^[165, 166] Ebenfalls wird 8-Hydroxyquinolin-5-sulfonsäure als Derivatisierungsreagenz eingesetzt. Doch auch hierbei ist, wie bei allen Derivatisierungsverfahren, die Geschwindigkeit des Derivatisierungsprozesses entscheidend, damit eine speziesunabhängige Kalibrierung erfolgen kann.^[167] Die Geschwindigkeit der Derivatisierung kann jedoch auch für die Speziesanalyse selbst angewendet werden, wobei ausgenutzt wird, dass unterschiedlich stabile Aluminiumkomplexe unterschiedlich schnell mit Ferron (8-Hydroxy-7-iod-chinolin-5-sulfonsäure) bzw. 8-Hydroxychinolin reagieren.^[168, 169] Neben flüssigchromatographischen Trennmethoden eignet sich auch die Kapillarelektrophorese zur Speziesanalyse.^[170]

Deutlich unproblematischer hinsichtlich der unabhängigen Detektion von verschiedenen Aluminium-Spezies zeigen sich Detektoren, wie das ICP-AES bzw. ICP-MS oder auch ETAAS.^[2, 164, 167, 171] Zusätzlich können mit der Kationenaustauschchromatographie bzw. SEC in Verbindung mit einem ICP-MS Detektor niedrige Nachweisgrenzen um $1 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$ erreicht werden.^[172] Anionische Aluminium-Carboxylat-Komplexe lassen sich mittels Anionenaustauschchromatographie auftrennen und analysieren.^[173–175]

Wenn die Retentionszeit in der Chromatographie für eine eindeutige Identifizierung der Aluminiumspezies nicht ausreichend ist, lassen sich für die qualitative Bestimmung auch ESI-MS Methoden (TOF-MS, Quadrupol-MS, Orbitrap MS/MS) einsetzen.^[176–179]

Ebenfalls finden sich in der Literatur Ansätze für die Aluminiumspeziesanalytik über die Bestimmung der Gesamtaluminiumkonzentration und anschließender theoretischer Kalkulation der Aluminiumspezies über experimentelle Daten der Ligandkonzentration im Medium und den Komplexbildungskonstanten.^[180] Solche Verfahren können für grobe Abschätzungen der Aluminiumspezies eingesetzt werden. Diese ersetzen jedoch ein analytisches Verfahren nicht.

2.7.3 Untersuchungsmethoden kinetisch labiler Aluminiumspezies

Zur kinetischen Untersuchung von Aluminiumverbindungen eignet sich auch die NMR-Spektroskopie. So lassen sich z.B. in Abhängigkeit von pH-Wert unterschiedliche Geschwindigkeiten für die Ligandaustauschraten von Wasser an Aluminium mittels ^{27}Al - und ^{17}O -NMR-Spektroskopie feststellen.^[181–184] Auch für Austauschraten an Aluminium-Hydroxid-Cluster (z.B. $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$) sowie die Bildung solcher Cluster konnte die NMR-Spektroskopie erfolgreich eingesetzt werden.^[185, 186] Austauschraten von Aluminium mit Liganden, wie z.B. 8-Hydroxychinolin und Sulfat, konnten ebenfalls mit d-NMR-Methoden vorgenommen werden, da sich diese Prozesse auf der Zeitskala der NMR-Spektroskopie befinden.^[187, 188]

Die schnelle Bildungsgeschwindigkeit der Komplexe $[\text{AlSO}_4]^+$ und $[\text{AlAc}]^{2+}$ konnte mit einer Druck-Relaxationsmethode bestimmt werden.^[189, 190]

Für vergleichsweise langsame Reaktionen eignet sich die Reaktionsverfolgung mit einem

UV/Vis-Spektrometer.^[191–194] Im gleichen Maße sind auch potentiometrische Messmethoden bekannt.^[195] Bei der Untersuchung von Fluorid-Spezies zeigt sich besonders die potentiometrische Messung mit einer Fluoridelektrode für langsame Reaktionen als geeignetes Hilfsmittel, wenngleich nur die Konzentration von nicht komplexierten Fluoridionen in der Lösung messbar ist.^[196]

Für die langsame Austauschreaktion des Aluminium(III)-5-sulfoquinolin-8-ol-Komplexes mit Fluorid kann auch Chromatographie zur Detektion des Reaktionsfortschrittes eingesetzt werden.^[197]

1988 wurde erstmalig mittels dynamischer HPLC die *fac-mer*-Isomerisierung von Aluminiumkomplexen mit unterschiedlichen β -Diketon-Liganden untersucht.^[198] Kinetische Untersuchungen von Aluminium mit dem Liganden 8-Hydroxyquinolin-5-sulfonsäure erfolgten ebenfalls mit einer dynamisch chromatographischen Methode.^[199] Die Zerfallsgeschwindigkeit eines Aluminiumkomplexes mit einem Azofarbstoff-Liganden konnte mit Hilfe einer dynamischen Kapillarelektrophorese bestimmt werden.^[200]

Ein Überblick der bekannten kinetischen Untersuchungen zu den auch in dieser Arbeit verwendeten Aluminium-Komplexen mit den Liganden Fluorid, Oxalsäure, Citronensäure und Ethylendiamintetraessigsäure (edta) finden sich in den jeweiligen einleitenden Abschnitten im Hauptteil dieser Arbeit.

3 Aufgabenstellung

Auf Agrarflächen mit niedrigem pH-Wert des Bodens werden Aluminiumspezies gebildet, die in Wasser löslich sind und somit von Pflanzen aufgenommen werden können. Dabei wirkt das Aluminium auf viele Pflanzen toxisch. Dies äußert sich bei betroffenen Pflanzen besonders im eingeschränkten Wurzelwachstum, wodurch die Nährstoffversorgung der Pflanze beeinträchtigt und damit auch das allgemeine Wachstum eingeschränkt ist. Auf Agrarflächen stellt diese Problematik eine Hauptursache für geringe Ernteerträge dar.^[201]

Einige Pflanzen sind weniger anfällig bei erhöhten Konzentrationen von Aluminium in der Nährlösung. Sie haben Mechanismen entwickelt, um das Aluminium in eine unschädliche Spezies zu überführen. Dabei können zwei generelle Mechanismen der Detoxifizierung unterschieden werden. Zum einen gibt es Pflanzen, die Komplexbildner synthetisieren und über die Wurzeln ausstoßen, sodass das komplexierte Aluminium nicht von der Pflanze aufgenommen wird und ihr nicht schaden kann. Zum anderen gibt es Pflanzen wie z.B. Tee und Buchweizen, die auch eine externe Detoxifizierung mit Hilfe von Komplexbildnern durchführen, jedoch zusätzlich das Aluminium aufnehmen und in einer ungefährlichen Form zumeist in den Blättern einlagern bzw. akkumulieren können.

Neben den phytotoxischen Fragestellungen der Aluminiumspeziesanalytik wird auch die gesundheitliche Auswirkung von Aluminium auf den menschlichen Organismus diskutiert. Auch an dieser Stelle leistet die Speziesanalytik einen entscheidenden Beitrag.^[202]

Für die genannten Fragestellungen der Elementspeziesanalyse von Aluminium werden Methoden benötigt, die besonders für niedrige Analytkonzentrationen geeignet sind. Dabei zeigte sich, aufgrund der unterschiedlichen Ladung der Komplexe, die Ionenaustauschchromatographie als Trenntechnik gekoppelt mit dem elementselektiven und empfindlichen ICP-MS Detektor als leistungsstarke Methode. Vorausgehende Arbeiten haben schon zeigen können, dass diese Methode grundsätzlich zur Aluminiumspeziesanalytik geeignet ist.^[175, 177, 178]

Für einige Aluminiumkomplexe ist jedoch bekannt, dass sie im Vergleich zur Zeitskala der chromatographischen Trennung kinetisch labil sind, wodurch es während der Auftrennung der Komplexe durch die Chromatographie zu Speziesumwandlungen kommt und die beobachtete Speziesverteilung verfälscht wird.^[16] Einige Komplexe können deshalb aufgrund ihrer kinetischen Labilität nicht chromatographisch erfasst werden. Wenn jedoch die ablaufenden Reaktionen der Speziesumwandlung auf der Zeitskala der chromatographischen Trennung stattfinden, lassen sich dynamische Chromatogramme messen. Dieses Verhalten ist z.B. bei Aluminiumkomplexen mit den Liganden Oxalsäure und Citronensäure bekannt.^[16, 177] Solche dynamischen Chromatogramme enthalten neben der Spezieszusammensetzung der Probe auch Informationen über die ablaufenden chemischen Reaktionen während der chromatographischen Trennung, die jedoch nicht über eine klassische Bestimmung der Signalflächen zugänglich sind. Es werden Informationen über die ablaufenden Reaktionen benötigt, um ein theoretisches Modell zu entwickeln, mit dessen Hilfe die Messdaten solcher dynamischen Chromatogramme interpretiert werden können.

Für Gleichgewichtsreaktionen erster Ordnung sind solche Modelle schon hinreichend bekannt und werden für kinetische Untersuchungen angewendet, wie in Abschnitt 2.6 ausführlich dargestellt ist. Auch sind für Komplexzerfallsreaktionen während der chromatographischen Trennung bereits theoretische Simulationsmodelle beschrieben worden.^[114] Es ließ sich jedoch feststellen, dass diese Modelle nicht ausreichend sind, um die Reaktivitäten, die für Aluminiumkomplexe während der Trennung beobachtet werden können, korrekt beschreiben zu können.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Methode zu finden, die es ermöglicht, aus den dynamischen Chromatogrammen von Aluminiumkomplexen die Spezieszusammensetzung der Probe zu ermitteln, sodass auch dynamische Chromatogramme für die Aluminiumspeziesanalytik eingesetzt werden können. Dafür müssen alle Reaktionen, die während der Trennung ablaufen, identifiziert werden. Zusätzlich besteht mit der dynamischen Chromatographie die Möglichkeit, Reaktionsgeschwindigkeiten der ablaufenden Reaktionen zu bestimmen. Damit erlaubt dieses Verfahren Reaktionsgeschwindigkeiten zu messen, die für klassische Methoden zu schnell ablaufen, jedoch für kinetische Verfahren, wie die d-NMR, zu langsam voranschreiten (vgl. Abbildung 2.5.1). Dadurch lässt sich das Spektrum kinetischer Methoden für die Aluminiumkomplexkinetik erweitern.

4 Simulation von reaktiven Analyten während einer chromatographischen Trennung

Um Chromatogramme von reaktiven Analyten interpretieren und analysieren zu können, wird die Hilfe einer Computersimulation benötigt. Gekoppelte Reaktionen der Analyten während einer chromatographischen Trennung erzeugen Chromatogramme, die aufgrund der Komplexität nicht ohne entsprechende Modelle nachvollziehbar sind. Im Folgenden wird das Modell für die Simulation von Retention sowie von reaktiven Prozessen der Analyten, welches in dieser Arbeit verwendet wird, und dessen Möglichkeiten und Einschränkungen beschrieben. Das Simulationsprogramm ist mit der Skriptsprache PYTHON erstellt worden.^[203] Dadurch lassen sich Veränderung des Skriptes einfach vornehmen, um Anpassungen der Simulation an die jeweilige Fragestellung der dynamischen Chromatographie zu ermöglichen. Dies kann genutzt werden, um Funktionen zu deaktivieren, wodurch Rechenzeit eingespart werden kann oder um zusätzlich verschiedene - auch mehrstufige - Reaktionsmechanismen mit der Simulation abbilden zu können.

Um die chromatographischen Prozesse und die Reaktion auf der Säule zu simulieren, wurde eine numerische Lösung der Austausch- und Reaktionsprozesse, die sich durch Differenzialgleichungen beschreiben lassen, verwendet. Neben der numerischen Herangehensweise wäre es auch möglich, ein stochastisches Simulationsmodell einzusetzen, wodurch sich kürzere Rechenzeiten ergeben würden. Die numerische Methode wird jedoch in dieser Arbeit verwendet, da darüber mit einfachen Mitteln neben unimolekularen Reaktionen, deren Umsätze relativ zu der Eduktkonzentration sind, auch bimolekulare Reaktionen simuliert werden können, deren Umsatzraten von den Konzentrationen von zwei Edukten abhängig sind. Um bimolekulare Reaktionen korrekt simulieren zu können, bedarf es der Information über die Konzentration der beteiligten Komponenten zu jedem Zeitpunkt der chromatographischen Trennung und an jedem Ort auf der Trennsäule. Denn nur ein zeitliches und lokales Aufeinandertreffen der zwei Edukte ermöglicht eine Reaktion. Unterschiedliche Retentionszeiten der Edukte und deren Konzentrationsverteilung auf der Trennsäule (Peakform) beeinflussen somit maßgeblich die Reaktionsrate und damit das zu detektierende dynamische Chromatogramm.

Einige Simulationsprogramme nutzen das Modell der theoretischen Böden, das gerne für die Beschreibung der chromatographischen Trennung herangezogen wird.^[54] Dabei wird die simulierte Trennsäule in definierte Abschnitte unterteilt, die als theoretische Böden bezeichnet werden. Jeder dieser Böden wird in eine mobile und eine stationäre Phase, in der sich die Analyten aufhalten können, unterteilt. Zu jedem simulierten Zeitintervall wird die mobile Phase um eine Einheit gegenüber der stationären Phase verschoben. Anschließend wird über die Konstante für das Verteilungsgleichgewicht die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase in den Abschnitten berechnet. Die Gleichgewichtskonstante bzw. Verteilungsgleichgewichtskonstante (K) des Analyten bestimmt dessen simulierte Retentionszeit. Je mehr das Gleichgewicht des Analyten auf der Seite der mobilen Phase liegt, desto schneller eluiert die Komponente. Die Peakform lässt sich in diesem Modell auch beeinflussen, wenn eine konzentrationsabhängige Gleichgewichtskonstante verwendet wird. Diese konzentrationsabhängige

Stoffverteilung lässt sich durch eine Isotherme beschreiben und ermöglicht Tailing oder Fronting der Peaks zu simulieren. Die Peakbreite wird über die Anzahl der simulierten Böden bestimmt, in der jeweils eine theoretische Gleichgewichtseinstellung erfolgt. Schmalere Peaks sind durch eine größere Anzahl an theoretischen Böden bedingt. Da die Peakbreite in der Chromatographie von vielen Faktoren abhängig ist, unter anderem von dem Säulenmaterial und dem Analyten selbst, muss häufig die Anzahl der simulierten Böden für jeden Analyten einzeln angepasst werden, wenn die Retention mehrerer Komponenten nebeneinander simuliert werden soll. Dies führt zu dem Problem, dass sich die Ortsauflösung von zwei unterschiedlichen Komponenten durch die unterschiedliche Unterteilung der Trennsäule unterscheidet. Um den Umsatz bimolekularer Reaktionen korrekt berechnen zu können, ist aber die gleiche Auflösung auf der simulierten chromatographischen Trennsäule nötig, um einen korrekten Stoffumsatz abbilden zu können. Für die Betrachtung von bimolekularen Reaktionen während der chromatographischen Trennung ist der Ansatz über das Modell der theoretischen Böden somit ungeeignet.

Die Lösung dieses Problems stellt die kinetische Beschreibung des Phasentransfers zwischen mobiler und stationärer Phase dar.^[204] Anstelle der thermodynamischen Beschreibung über die Gleichgewichtskonstante zwischen mobiler und stationärer Phase werden die kinetischen Konstanten des Phasentransfers, die im Weiteren als k_{MS} und k_{SM} bezeichnet werden, verwendet. Ein Simulationsabschnitt entspricht in diesem Modell immer noch einem lokalen Abschnitt auf der Säule, aber nach jedem Verschieben der mobilen Phase gegen die stationäre Phase, welches dem Simulationszeitintervall Δt entspricht, wird berechnet, welcher Anteil der Komponenten von der stationären Phase in die mobile Phase übergeht (k_{SM}) und ebenso der Anteil der Komponenten, der von der mobilen Phase in die stationäre Phase wechselt (k_{MS}). Die beschriebenen kinetischen Konstanten können chemisch als Summe aus Ionenaustauschkinetik und Diffusionskinetik angesehen werden. Durch dieses Verfahren gibt es zu jedem Zeitintervall eine Konzentration der jeweiligen Komponenten auf den simulierten Säulenabschnitten. Je nach Bedarf können somit Reaktionen der Komponenten mit beliebigen Reaktionsordnungen, aufgrund des Wissens über die lokale Konzentrationsverteilung berechnet werden.

Asymmetrische Peaks können nun nicht mehr unter Verwendung konzentrationsabhängiger Gleichgewichtskonstanten generiert werden, sondern müssen durch weitere Anpassungen des Simulationsmodells zugänglich gemacht werden. Um dies zu bewerkstelligen, eignen sich zwei Methoden. So können die Geschwindigkeitskonstanten der Phasenübergänge k_{MS} und k_{SM} statt als unimolekulare Reaktion mit einer anderen Reaktionsordnung verwendet werden (vgl. Gleichung 32 und 33), wodurch die Konzentrationsabhängigkeit der Verteilungsgleichgewichte im Modell der theoretischen Böden kinetisch abgebildet wird.

$$\frac{d[A_M]}{dt} = k_{MS} \cdot [A_M]^{R1} \quad (32)$$

$$\frac{d[A_S]}{dt} = k_{SM} \cdot [A_S]^{R2} \quad (33)$$

R1/R2: Reaktionsordnung; A_M : Komponente A in der mobilen Phase; A_S : Komponente A in der stationären Phase.

Ebenso wären zwei gut abgestimmte Austauschreaktion zwischen mobiler und stationärer Phase zur Erzeugung von Asymmetrien möglich, die parallel ablaufen. Dies würde zwei parallelen Retentionsmechanismen entsprechen. Die Umsetzung ist jedoch rechenaufwendig und deshalb nicht praktikabel, um Asymmetrien im simulierten Chromatogrammen erzeugen zu können. Eine andere Möglichkeit besteht darin, eine weitere stationäre Phase für Peak-tailing-Effekte und eine weitere mobile Phase für die Simulation von Fronting-Effekten hinzuzufügen. Da das Simulationsprogramm nicht die realen Austausch- bzw. Verteilungsprozesse korrekt wiedergeben soll, sondern lediglich die Konzentrationsverteilung auf der Säule korrekt darstellen muss, ist es unerheblich, welche Methode Anwendung findet. Unter dem Aspekt der einfachen Umsetzbarkeit und der möglichst geringen Anzahl an zusätzlichen Parametern wurde die zweite hier geschilderte Möglichkeit für die Simulation angewendet. Damit ergeben sich die folgenden Geschwindigkeit-Zeit-Gesetze 34 bis 37 für den Austausch einer Komponente zwischen den insgesamt vier Phasen M1, M, S und S1, die Reaktionen - wie in Abbildung 4.0.1 gezeigt - zulassen.

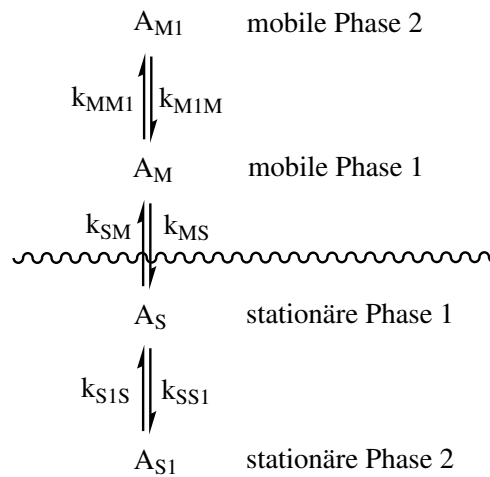


Abbildung 4.0.1: Schematische Darstellung der möglichen Reaktionen zwischen den Phasen für eine Komponente A zur Simulation von asymmetrischen Signalen im verwendeten kinetischen Retentionsmodell.

$$\frac{d[A_{M1}]}{dt} = k_{M1M} \cdot [A_{M1}] + k_{MM1} \cdot [A_M] \quad (34)$$

$$\frac{d[A_M]}{dt} = (k_{MM1} + k_{MS}) \cdot [A_M] + k_{M1M} \cdot [A_{M1}] + k_{SM} \cdot [A_S] \quad (35)$$

$$\frac{d[A_S]}{dt} = (k_{SS1} + k_{SM}) \cdot [A_S] + k_{S1S} \cdot [A_{S1}] + k_{MS} \cdot [A_M] \quad (36)$$

$$\frac{d[A_{S1}]}{dt} = k_{S1S} \cdot [A_{S1}] + k_{SS1} \cdot [A_S] \quad (37)$$

A_{M1} : Komponente A in der mobilen Phase 2; A_M : Komponente A in der mobilen Phase 1; A_S : Komponente A in der stationären Phase 1; A_{S1} : Komponente A in der stationären Phase 2; k : Geschwindigkeitskonstante zwischen den Phasen.

Um die wichtigen Parameter der Analyten im Chromatogramm, wie Retentionszeit und Peakbreite als Eingabe für das Simulationsscript nutzen zu können, bedarf es einer Umrechnung, um aus dem gewünschten Parameter des Analyten die für die Simulation notwendigen Werte für k_{MS} und k_{SM} zu ermitteln. Die Retentionszeit ist über die Totzeit mit dem Retentionsfaktor k' und dem Phasengleichgewicht K_{SM} verknüpft, welche dem Verhältnis der kinetischen Konstanten der Phasenübergänge darstellt, was der Gleichung 38 zu entnehmen ist.

$$K_{SM} \propto k' \propto \frac{k_{MS}}{k_{SM}} \quad (38)$$

K_{SM} : Gleichgewichtskonstante des Phasengleichgewichts; k' : Retentionsfaktor; k_{MS} : Geschwindigkeitskonstante für den Phasentransfer von der mobilen Phase in die stationäre Phase; k_{SM} : Geschwindigkeitskonstante für den Phasentransfer von der stationären Phase in die mobile Phase.

Die Geschwindigkeit des Phasenaustauschprozesses ist mit der Peakbreite verknüpft. Je schneller der Austausch stattfindet, desto schmaler sind die zu detektierenden Peaks. Aus diesem Grund wurde eine kinetische Konstante k_{SM} als Peakbreite (PW: **P**ea**k**-**w**id**th**) für die Simulation definiert. Je größer diese gewählt wird, desto schmaler wird der simulierte Peak. Um den gewünschten Retentionsfaktor bzw. die gewünschte Retentionszeit zu erhalten, wird die Geschwindigkeitskonstante k_{MS} nach Gleichung 40 berechnet.

$$k_{SM} = PW \quad (39)$$

$$k_{MS} = k' \cdot PW = \frac{(t_R - t_0)}{t_0} \cdot PW \quad (40)$$

PW : Parameter für die Anpassung der Peakbreite im Simulationsskript. Der Wert muss positiv sein.

Die Prozesse für Peaktailing bzw. Peakfronting, die wie in Abbildung 4.0.1 gezeigt in der Simulation umgesetzt werden, haben nur einen geringen Einfluss auf das Phasenverhältnis und die damit einhergehende Verschiebung der Retentionszeit, sodass diese kinetischen Parameter

(k_{M1M} , k_{MM1} , k_{S1S} , k_{S1S}) bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_{MS} sowie k_{SM} , für die Simulation einer gewählten Retentionszeit, nicht betrachtet werden müssen. Die daraus entstehenden kleinen Abweichungen von gewünschter und simulierter Retentionszeit lassen sich leicht zu Anpassung des Retentionszeitparameters kompensieren.

Folgende grundlegende Annahmen zur Vereinfachung werden für die Beschreibung der Chromatographie und Reaktivität der Analyten im verwendeten Simulationsmodell getroffen:

- Eine chemische Reaktion/Stoffumwandlung findet nur auf der Trennsäule statt.
- Die Flussrate wird für alle Säulenpositionen als gleich und konstant angesehen (plug flow reactor model).
- Für die Simulation der Injektion wird ein Rechtecksignal verwendet.
- Die Peakverbreiterung und Retentionszeit wird ausschließlich durch den Massentransfer der Analyten zwischen mobilen und stationären Phasen mittels einer Reaktion nach erster Reaktionsordnung generiert.
- Radiale und axiale Diffusionsprozesse werden vernachlässigt.
- Die Intensität des Detektorsignals des simulierten Chromatogramms ist direkt proportional zur Analytkonzentration.
- Das Phasenvolumen der mobilen und stationären Phase ist gleich und konstant.

4.1 Praktische Umsetzung des Simulationsprogramms mit Python

Für die Umsetzung der Simulation mit PYTHON wurde auf die Bibliothek von NUMPY zurückgegriffen, welches effiziente numerische Berechnungen mit PYTHON ermöglicht.^[203, 205–207] Das Konzentrationsprofil auf der Trennsäule wird durch ein Array dargestellt, dessen Zahlenwerte die Konzentration der Analyten in den definierten Abschnitten widerspiegeln. Ein Abschnitt entspricht dabei der Wegstrecke, die eine nicht retardierte Komponente in dem Simulationsintervall Δt zurücklegt. Auf gleiche Weise wird die mobile Phase durch ein Array beschrieben, das jedoch, um die Länge der simulierten Retentionszeit, länger ist. Jeder Eintrag in das jeweilige Array entspricht der lokalen Konzentration der Komponente zu dem jeweiligen Zeitpunkt in der Simulation. Dabei wird üblicherweise die Konzentrationsverteilung in den jeweiligen Zwischenschritten aus Kapazitätsgründen nicht gespeichert, da nur das resultierende Chromatogramm letztendlich von Interesse ist und nicht jegliche Konzentrationsprofile der Komponenten auf der Trennsäule zu den verschiedenen Simulationszeitpunkten. Die Simulationsarrays werden bei der Simulation aus diesem Grund ständig überschrieben bzw. aktualisiert. Dieses Vorgehen spart Speicherkapazität und lässt Berechnungen auch mit nur 2 GB verfügbarem Arbeitsspeicher zu. Der reale Speicherbedarf ist stark abhängig von den gewählten Simulationsparametern.

Ein schematischer Überblick über das angewendete Simulationsverfahren ist in der Abbildung 4.1.1 dargestellt. Es zeigt die benötigten vier Arrays für die zwei mobilen und zwei stationären Phasen einer Komponente.

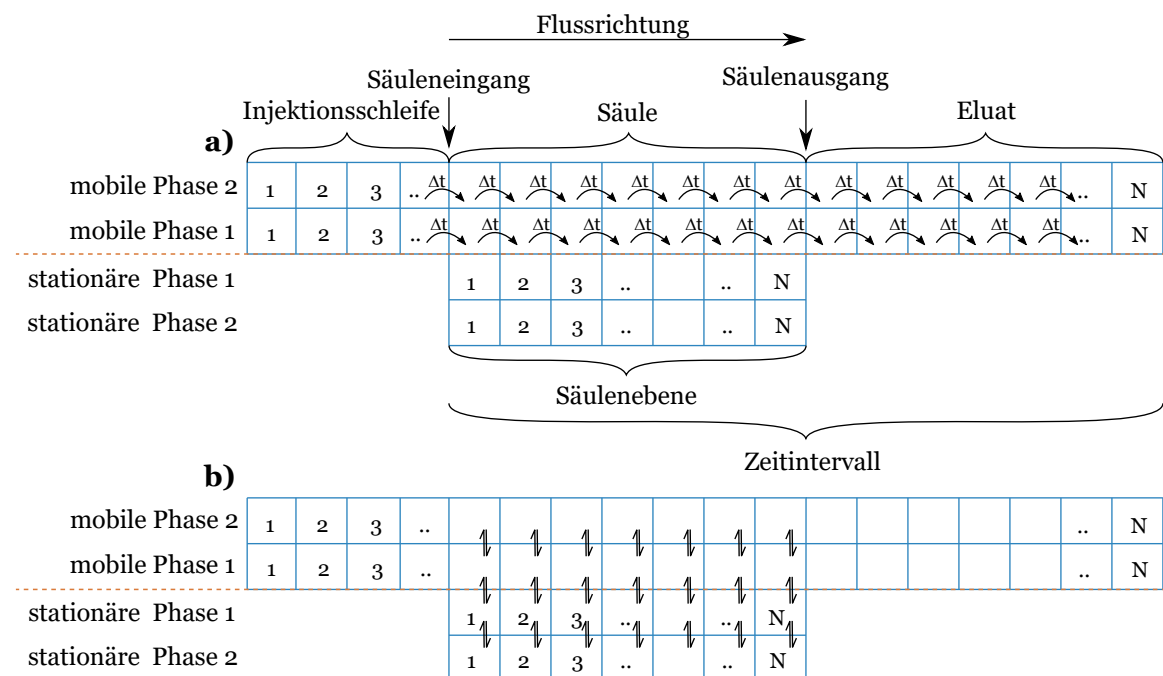


Abbildung 4.1.1: Schematische Darstellung des Simulationsverfahrens für eine Komponente unterteilt in die zwei Teilschritte. **(a)** Verschieben der mobilen Phasen gegen die stationären Phasen um eine Einheit und **(b)** Berechnung der Phasenübergangsprozesse und Reaktion der Komponenten im Zeitintervall.

Zu jedem Zeitintervall werden die zwei mobilen Phasen um eine Einheit/Säulenebene in simulierter Flussrichtung gegen die beiden stationären Phasen verschoben (a). Anschließend werden die Phasenübergangsprozesse über die kinetischen Konstanten für das Zeitintervall Δt berechnet und die Einträge in den Arrays mit den neuen Konzentrationsinformationen überschrieben (b). Dabei muss die Gesamtkonzentration der Komponente, sofern keine chemische Reaktion stattfindet, konstant bleiben. Dies wird am Ende des Simulationsprozesses durch Aufsummierung aller Einträge in Arrays einer Komponente überprüft. Zusätzlich können in diesem Schritt alle denkbaren Reaktionen der Komponenten in Abhängigkeit der lokalen Konzentration in den Säulenebenen berechnet werden. Besonders Reaktionen 1. und 2. Ordnung können Berücksichtigung finden und nach dem expliziten EULER-Verfahren für das Zeitintervall Δt der Stoffumsatz für diese Reaktionen berechnet werden.

Die Abbildung 4.1.2 zeigt schematisch den Konzentrationsverlauf von zwei Komponenten über die simulierte Trennsäulenzlänge (500 Ebenen) in allen Phasen in Abhängigkeit von der Zeit, ähnlich den Messungen, wie sie auch bei der „whole column detection chromatography“ (WCD), wie z.B. Dünnschichtchromatographie (DC), erhalten werden können.^[208, 209] Am rechten Rand des Graphen, dem Säulenauslass der Simulation, ist das daraus resultierende berechnete Chromatogramm dargestellt. Dieses ergibt sich aus der Konzentration der Komponenten in der mobilen Phase zu dem jeweiligen Simulationszeitpunkt am Ende der Trennsäule. Die Abbildung macht deutlich, wie durch das gewählte Simulationsverfahren mit zunehmender Retentionszeit die Peakverbreiterung auf der Trennsäule zunimmt und das in Abhängigkeit vom Retentionsfaktor die Komponenten unterschiedlich schnell durch das simulierte chromatographische Bett transportiert werden.

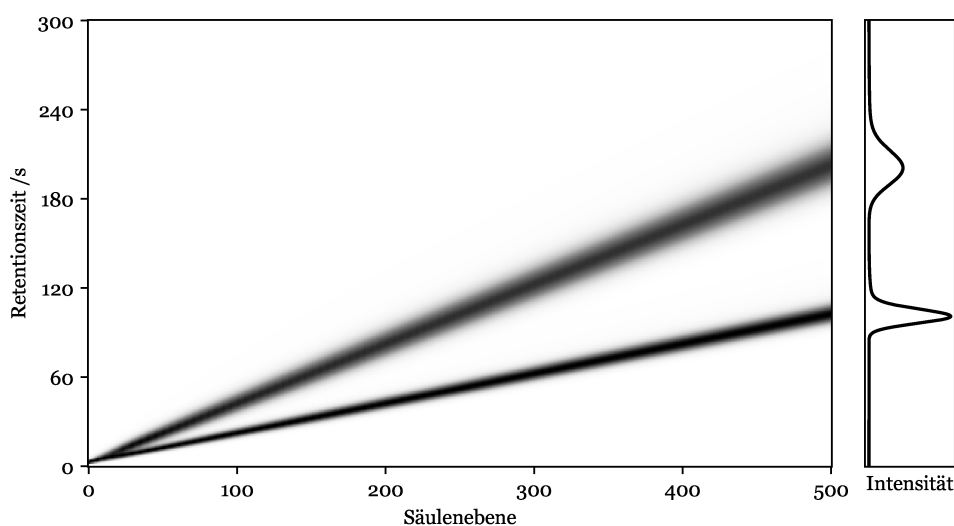
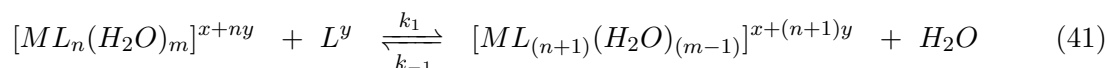


Abbildung 4.1.2: Schematische Darstellung des Simulationsverfahrens für 2 Komponenten. Dargestellt ist der zeitliche Verlauf der Konzentrationsverteilung (Graustufen) auf der simulierten chromatographischen Säule (Säulenebenen).

Wie schon beschrieben, werden für die Generierung der Chromatogramme die in Abbildung 4.1.2 gezeigten Konzentrationsprofile nicht gespeichert. Es ist ausreichend, das erhaltene Chromatogramm zu speichern, da in Experimenten ebenfalls nur das Chromatogramm zugänglich ist.

In dieser Arbeit werden im speziellen Bildungs- und Zerfallsreaktionen von Metallkomplexen untersucht. Daraus ergeben sich folgende Erwartungen für zugrundeliegende Reaktionskinetik, die durch das Simulationsprogramm berücksichtigt werden müssen. Komplexierungsreaktionen lassen sich im Allgemeinen nach Reaktionsgleichung 41 beschreiben. Daraus ergibt sich häufig eine bimolekulare Reaktion für die Komplexbildungsreaktion und eine pseudo-unimolekulare Komplexzerfallsreaktion, da in wässrigen Lösungen die Konzentration von Wasser als quasi-konstant angenommen werden kann. Die Reaktionen lassen sich durch die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} beschreiben. Durch die Änderung der Ladung des Metallkomplexes bei der Reaktion mit geladenen Liganden, eignet sich besonders die Ionenaustauschchromatographie zur Auftrennung der Metallspezies.



Dies zeigt, dass für die Beschreibung des kinetischen Systems unimolekulare und bimolekulare Reaktionen der Analyten in Frage kommen können. Außerdem wird ein Detektionssystem benötigt, welches die relative Stoffmengenverteilung der beobachteten Komplexe im Chromatogramm korrekt wiedergeben kann. Wichtig dafür ist, dass der Detektor für alle Spezies eine gleiche lineare Kalibrierung besitzt, da eine Kalibrierung der einzelnen Komponenten - aufgrund fehlender Standards - nicht möglich ist. Wegen der Reaktivität der untersuchten Komplexe sind Standards nur im chemischen Gleichgewicht stabil, in denen die exakte Konzentration der Spezies nicht bekannt ist.

Im einfachsten Fall zerfällt ein labiler Analyt nach einer Reaktion erster Ordnung. Findet eine Zerfallsreaktion des höher retardierten Analyten zum weniger stark retardierten Analyten in einem Zweikomponentensystem statt, so ergibt die Simulation das in Abbildung 4.1.3 dargestellte Chromatogramm und den dazugehörigen Konzentrationsverlauf auf der Trennsäule in Abhängigkeit von der Zeit. Deutlich sichtbar ist dabei, wie die Konzentration des stark retardierten Analyten mit steigender Simulationszeit durch die Zerfallsreaktion abnimmt und dadurch nur ein schwaches Signal im Chromatogramm entsteht.

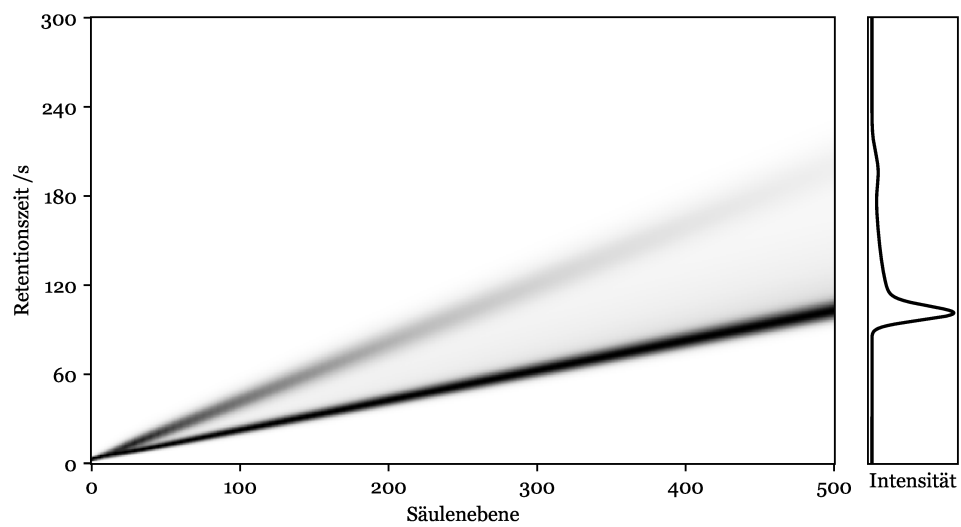


Abbildung 4.1.3: Schematische Darstellung des Simulationsverfahrens für 2 Komponenten mit Zerfall der Komponente mit höherer Retentionszeit zur Komponente mit niedriger Retentionszeit ($k=0,01 \frac{1}{s}$). Dargestellt ist der zeitliche Verlauf der Konzentrationsverteilung (Graustufen) auf der simulierten chromatographischen Säule (Säulenebenen).

4.2 Simulationsparameter und deren Auswirkungen auf das Chromatogramm ohne Reaktion auf der Säule

Die Verwendung des Simulationsprogramms unterliegt zwei gegenläufigen Aspekten. Zum einen soll die Simulation möglichst präzise sein, was durch die Wahl eines kleinen Simulationsintervalls gewährleistet wird. Zum anderen darf die Rechenzeit mit üblicher Rechenleistung (CPU: 3,40 GHz; Arbeitsspeicher: 4 GB) nicht zu lang werden, wodurch Anpassungen an Messdaten deutlich erschwert werden würden.

4.2.1 Die Signalform eines simulierten Peaks

Ein simulierter Peak, der über den kinetischen Phasentransfer zwischen einer mobilen und einer stationären Phase ohne die Verwendung von zusätzlichen Phasen zur Simulation von asymmetrischen Verhalten berechnet wird, ist annähernd GAUSS-verteilt. Die Abbildung 4.2.1 zeigt einen simulierten Peak im Vergleich zu einer angepassten GAUSS-Funktion. Bei näherer Untersuchung ist eine leichte Asymmetrie des simulierten Signals zu erkennen, die sich besonders an den Flanken äußert. Diese Asymmetrie ist nicht der Tatsache geschuldet, dass bei der Simulation der Peakform von einem Rechtecksignal (Injektionsvolumen) ausgegangen wird, da auch für punktförmige Injektionen gleiche Signalformen erhalten werden. Die Signalasymmetrie, die nicht erwartet wurde, muss auf das gewählte Simulationsverfahren oder Rundungsfehler zurückgeführt werden, fällt aber so gering aus, dass es keinen störenden Einfluss für die folgenden Untersuchungen darstellt, da - wie schon beschrieben - die Mechanismen zur Entstehung der Peakform nicht von Interesse sind.

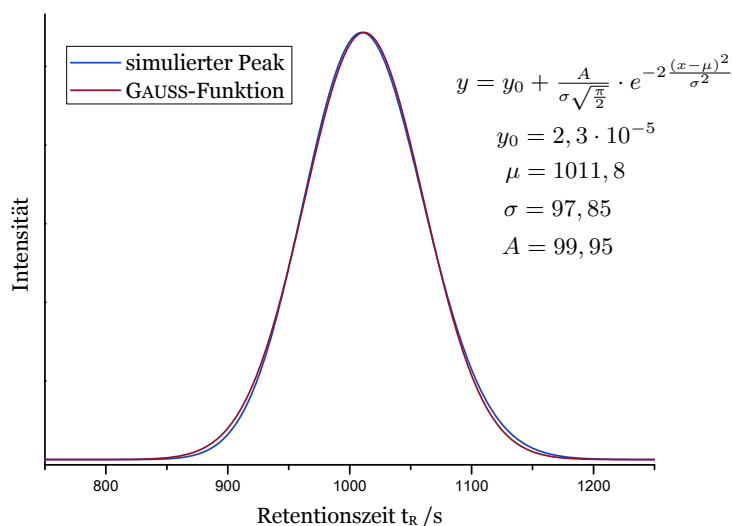


Abbildung 4.2.1: Vergleich der Peakform eines simulierten Signals mit einer daran angepassten GAUSS-Verteilung.

4.2.2 Der Einfluss der Anzahl simulierter Säulenebenen auf die Signalform

Die im Simulationsskript verwendeten Säulenebenen stellen die Zwischenschritte für die Konzentrationsberechnung dar (vgl. Abbildung 4.1.2), entsprechen aber nicht den theoretischen Böden, die oftmals in der Chromatographie als Modell verwendet werden, da es in einer Säulenebene der Simulation nicht zur Ausbildung eines vollständigen Gleichgewichts kommt. Aufgrund der Tatsache, dass das Modell der theoretischen Böden in der Chromatographie sehr verbreitet ist, ist der Vergleich mit der im Skript verwendeten kinetischen Beschreibung der Phasenübergänge interessant.

Das Modell der theoretischen Böden ist eine Übertragung der Kolonnendestillation auf die chromatographischen Prozesse. Dabei wird die Trennsäule in theoretische Ebenen entlang der Flussrichtung eingeteilt, in denen sich jeweils ein thermodynamisches Phasengleichgewicht zwischen mobiler und stationärer Phase einstellt. Dies ist jedoch in einem realen chromatographischen System nicht der Fall, da durch die sich kontinuierlich bewegende mobile Phase die Ausbildung des Phasengleichgewichts unweigerlich gestört wird. Das Modell ist jedoch hilfreich, da es die Trennleistung einer chromatographischen Säule beschreibt und damit eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Trennsäulen ermöglicht. Allgemein gilt, dass je mehr theoretische Böden einer chromatographischen Trennsäule zugewiesen werden können, die eluierten Peaks im Chromatogramm schmaler ausfallen. Dies ist der Ursache geschuldet, dass bei einem langsameren Phasentransfer zwischen mobiler und stationärer Phase bei gleichbleibender Flussgeschwindigkeit eine Peakverbreiterung, durch die zum Phasentransfer relativ schnelle Verschiebung der mobilen Phasen gegenüber der stationären Phase, auftritt. Ein schnellerer Phasentransfer (Massentransfer) erhöht somit die Trennleistung, wie dies auch mit der VAN DEEMTER-Gleichung 42 beschrieben werden kann.

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (42)$$

H: Bodenhöhe; u: Flussgeschwindigkeit; A: Eddy-Diffusion; B: Longitudinaldiffusion; C: Massentransfer.

Die im Modell der theoretischen Böden verwendete Gleichgewichtskonstante zwischen den mobilen und stationären Phase des Analyten setzt sich nach Gleichung 43 aus den im Skript verwendeten Geschwindigkeitskonstanten für den Phasentransfer zusammen. Die Austauschprozesse werden vereinfacht als Reaktionen erster Ordnung angenommen.

$$K_{SM} = \frac{k_{MS}}{k_{SM}} \quad (43)$$

K_{SM} : Gleichgewichtskonstante;

k: Geschwindigkeitskonstanten der Phasenaustauschreaktionen.

Der Retentionsfaktor wird durch das Verhältnis der Phasenvolumen zueinander und der Affinität des Analyten zur stationären Phase, der Lage des Phasengleichgewichts, bestimmt. Da die Simulation nicht zum Ziel hat, den Retentionsmechanismus korrekt zu beschreiben, wird das Phasenvolumen der mobilen und stationären Phase als gleich und konstant betrachtet, wodurch die Geschwindigkeiten der Phasenaustauschreaktionen der Simulation keine exakte

Wiedergabe der realen Austauschprozesse ermöglichen. Im Skript wird lediglich das Verhältnis der kinetischen Konstanten zur Festlegung der Retentionszeit nach Gleichung 43 verwendet. Je größer die Geschwindigkeitskonstanten k_{MS} und k_{SM} sind, desto mehr Gleichgewichtseinstellungen werden auf der Trennsäule erreicht und es resultieren schmalere Peaks. Das Simulationsprogramm lässt die Variation der Geschwindigkeitskonstanten über die Gleichungen 39 und 40 zu, sodass die gewünschte Peakbreite/Trennleistung für jede Komponente einzeln ermöglicht wird. Dadurch können Konzentrationsprofile einzelner Komponenten in den definierten Säulenebenen simuliert werden und für jeden Analyten unterschiedliche Retentionszeiten gewählt sowie zusätzlich die Peakform anpassen werden. Dies ist die Grundvoraussetzung, um bimolekulare Reaktionen der Analyten auf der Trennsäule berücksichtigen zu können.

Dabei gibt es einen limitierenden Faktor in der Simulation durch das Zeitintervall Δt als Zwischenschritt für die numerische Lösung der Differenzialgleichungen. In diesem Zeitintervall, in dem alle chemischen Reaktionen und Transfers berechnet werden, darf nicht mehr als 100% der Analyten in einem Rechenabschnitt reagieren bzw. einem Phasentransfer unterliegen. Somit ist für ein gewähltes Δt die minimale Peakbreite gesetzt und die maximal simulierbare Stoffumwandlung gesetzt. Eine Verringerung des simulierten Zeitintervalls Δt lässt schmalere Peaks zu, jedoch steigt damit die Anzahl der Berechnungen pro simulierte Sekunde des Chromatogramms, da daraus resultierend eine erhöhte Anzahl an Säulenebenen nach Gleichung 44 berücksichtigt werden müssen und sich die Simulationsschleifen, der Anzahl der nötigen Vorschübe der mobilen Phase gegenüber der stationären Phase, nach Gleichung 45 vervielfachen (vgl. Abbildung 4.4.3).

$$\text{Säulenebenen} = \frac{t_0}{\Delta t} \quad (44)$$

$$\text{Simulationsschleifen} = \frac{\text{max. Retention}}{\Delta t} \quad (45)$$

Die Tabelle 4.2.1 zeigt eine Auflistung der nötigen Gleitkommaberechnungen bei verschiedenen Simulationsparametern. Für typische Peakbreiten der Ionenchromatographie und im Allgemeinen der Flüssigchromatographie lassen sich die Berechnungen der Chromatogramme in annehmbarer Zeit mit einem handelsüblichen Prozessor mit 3,4 GHz Taktrate berechnen. Für schmalere Peaks, wie sie bei der Gaschromatographie aufgrund der höheren Diffusionskoeffizienten der Analyten erreicht werden, ist das gewählte Simulationsmodell ungeeignet bzw. sehr rechenaufwändig. Durch die schmalen Peaks und daraus folgender hoher Peakkapazität der Trennsäule kommt es bei der Gaschromatographie jedoch seltener zu bimolekularen Reaktionen während der Trennung bei Überlappung zweier Edukte, wodurch das hier verwendete zeit- und orts aufgelöste Simulationsverfahren auch nicht notwendig ist. Die häufig untersuchten unimolekularen Reaktionen bei gaschromatographischen Trennungen lassen sich deutlich effizienter mit bereits bestehender Software simulieren und dadurch deren Kinetik messen.^[96] Die Tabelle 4.2.1 zeigt eine Auflistung der benötigten Berechnungen für unterschiedliche Simulationsparameter. Wichtig für die praktische Anwendung der Simulation ist eine Berechnung in möglichst geringer Zeit. Ungefähr eine Minute pro Chromatogramm stellt die praktikable

obere Grenze dar, denn für die Anpassung der Simulation an ein gemessenes Chromatogramm sind viele Anpassungsschritte der einzelnen Parameter nötig.

Tabelle 4.2.1: Anzahl der Gleitkommaberechnungen, die für einen Analyten notwendig sind, in Abhängigkeit von den gewählten Simulationsparametern für eine maximale Retentionszeit von 550 s (Retentionsfaktor von 10) sowie die Zeit für die Berechnung für vier verschiedene Analyten.

Δt /s	Säulenebenen	Totzeit /s	Anzahl Gleitkomma- berechnungen	Rechenzeit
0,5	100	50	$2,2 \cdot 10^5$	0,3 s
0,1	500	50	$5,5 \cdot 10^6$	2 s
0,05	1000	50	$2,2 \cdot 10^7$	4 s
0,01	5000	50	$5,5 \cdot 10^8$	40 s
0,005	10000	50	$2,2 \cdot 10^9$	150 s
0,001	50000	50	$5,5 \cdot 10^{10}$	4000 s

Um nun zu evaluieren, welchen Einfluss unterschiedliche Simulationsparameter auf das Chromatogramm haben, wurde die Simulation eines Peaks mit einer Retentionszeit von 100 s für verschiedene Zeitintervalle der Simulation durchgeführt, wodurch sich auch die Anzahl der simulierten Ebenen nach Gleichung 44 verändert. Dabei wurde die simulierte Phasentransferrate zwischen stationärer und mobiler Phase des Analyten auf 1 s^{-1} festgelegt. Die damit erhaltenen simulierten Peakformen sind in der Abbildung 4.2.2 vergleichend dargestellt.

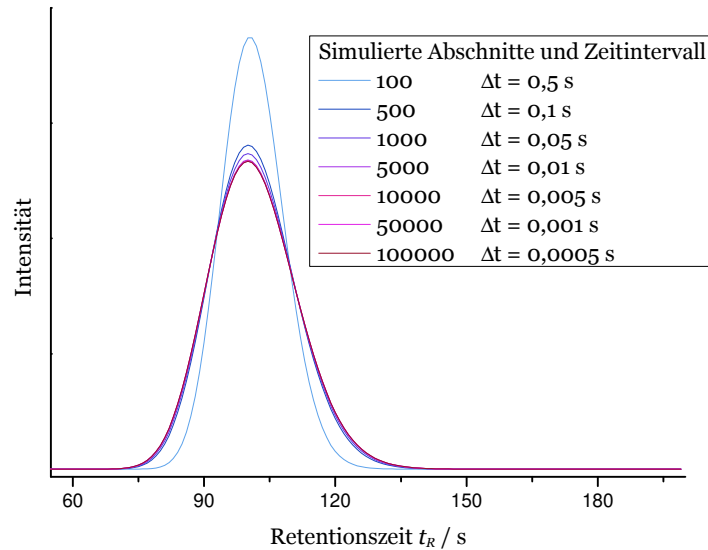


Abbildung 4.2.2: Vergleich des Einflusses von unterschiedlichen simulierten Ebenen auf das simulierte Chromatogramm bei gleichen Austauschraten zwischen mobiler und stationärer Phase $k_{SM} = k_{MS} = 1 \text{ s}^{-1}$.

Die größte Abweichung im Peak ist bei dem kleinsten Simulationsintervall von nur 0,5 s zu erkennen. Die Abweichung ergibt sich durch den Fehler, der durch das angewandte explizite EULER-Verfahren entsteht. Bei den kleineren Simulationsintervallen sind nur geringfügige

Änderungen für die simulierte Peakform zu erkennen, da nun ein ausreichend kleines Simulationsintervall für die gewählte Austauschrate von 1 s^{-1} gewählt ist.

4.2.3 Einfluss der Probenschleifengröße auf das simulierte Chromatogramm

Durch Veränderung des Volumens der Probenschleife kann mehr Analyt auf die Trennsäule aufgebracht werden, wodurch mehr Analyt vom Detektor erfasst werden kann. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert sich und die minimale Peakbreite vergrößert sich in Relation zu der Flussrate. Das veränderte Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist jedoch nicht für die Simulation relevant und auch die Höhe der Signale spielt aufgrund der Normierung der simulierten Chromatogramme keine Rolle. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich das Erscheinungsbild des zu messenden Chromatogramms durch unterschiedliche Injektionsvolumina nicht signifikant verändert, solange die Trennsäule nicht durch die Menge an Analyt überladen wird.

Das Simulationsskript berücksichtigt keine Austauscherkapazität, bzw. simuliert eine unendlich große Kapazität, sodass keine Überladungseffekte Einfluss nehmen können. Die Abbildung 4.2.3 zeigt unterschiedlich große Injektionsvolumina der Simulation, der durch den Parameter „Injektionsschleifenzeit“ gesetzt ist (vgl. Abschnitt 4.4.1 (6)). Da die Peakform ausgehend von einem Rechtecksignal durch den Phasentransfer gebildet wird, nähert sich die Peakform bei sehr großen Injektionsvolumen/„Probenschleifenzeiten“ eben diesem Rechtecksignal an. Außerdem lässt sich erkennen, dass mit steigenden Injektionsvolumen/„Probenschleifenzeiten“ die mittleren Retentionszeiten der Signale erhöht werden, wie dies auch zu erwarten ist, da die Injektion vor der virtuellen Trennsäule erfolgt und durch das Volumen der Injektionsschleife die Systemtotzeit vergrößert wird.

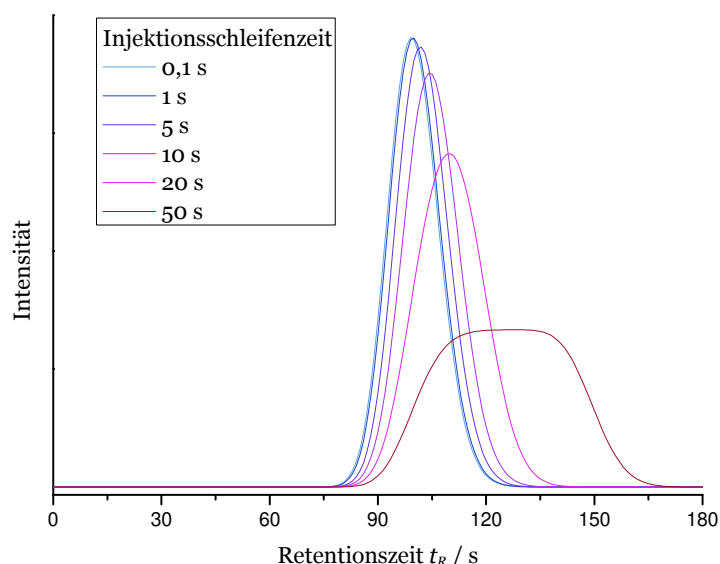


Abbildung 4.2.3: Simulation eines Peaks mit unterschiedlichen „Probenschleifenzeiten“ mit einer Retentionszeit von 100 s und einer Totzeit von 50 s mit einer Austauschrate zwischen mobiler und stationärer Phase $k_{SM} = k_{MS} = 2 \text{ s}^{-1}$.

4.3 Simulationsparameter und deren Auswirkungen auf ein dynamisches Chromatogramm

4.3.1 Der Einfluss der Anzahl simulierter Säulenebenen auf Wannenform

Um abschätzen zu können, welcher Fehler bei der Simulation entsteht, wenn eine unterschiedliche Anzahl von Säulenebenen in einem dynamischen Chromatogramm simuliert wird, wurden Simulationen mit unterschiedlich vielen Säulenebenen, aber gleichen Peakparametern und Reaktionsgeschwindigkeiten in Abbildung 4.3.1 vergleichend dargestellt. Daraus ist wieder ersichtlich, wie schon in Abbildung 4.2.2 gezeigt, dass sich die Peakformen aufgrund des Fehlers durch die numerische Lösung des Phasentransfers verändern. Jedoch ist das wichtige Element im dynamischen Chromatogramm die „Peakwanne“, die jedoch bei unterschiedlicher Anzahl an Säulenebenen gleich ausgeprägt ist, da die simulierte Reaktionsgeschwindigkeit deutlich kleiner ist als das Zeitintervall der Simulation.

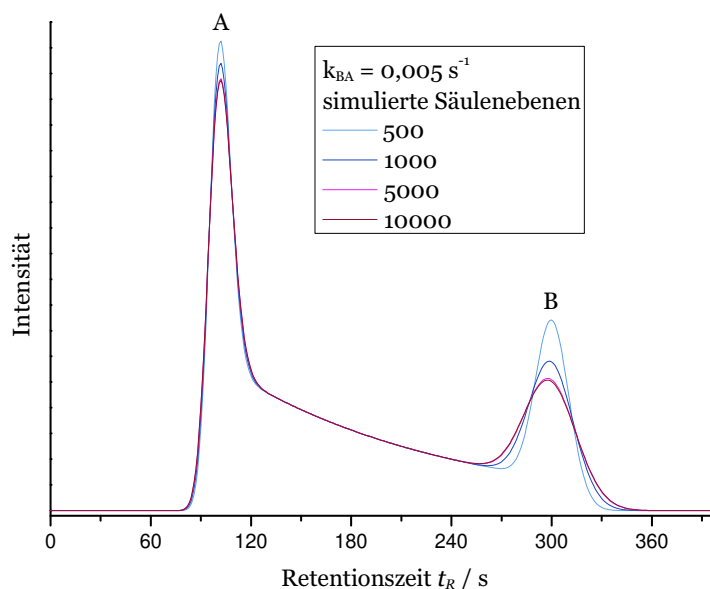


Abbildung 4.3.1: Vergleich des Einflusses von unterschiedlich vielen Säulenebenen auf das simulierte dynamische Chromatogramm bei gleicher simulierter Reaktionsgeschwindigkeit nach 1. Ordnung $B \rightarrow A$ $k_{BA} = 0,005 \text{ s}^{-1}$ und gleichen Parametern für die Peakform ($A_0=25\%$, $B_0=75\%$).

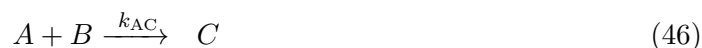
Damit kann gezeigt werden, dass das Simulationsskript auch im Hinblick auf die Anzahl an simulierten Säulenebenen/Simulationszeitintervalle für die Auswertung von dynamischen Chromatogrammen konsistente Ergebnisse liefert.

4.3.2 Einfluss der Probenschleifengröße bei Reaktionen 2. Ordnung auf der Trennsäule

Auch bei dynamischen Chromatogrammen spielt allgemein die Probenschleifengröße für die zu messende Reaktionswanne keine Rolle. Die Größe der Probenschleife bestimmt jedoch, wie lange zwei unterschiedliche Analyten auf der chromatographischen Trennsäule, trotz unterschiedlicher Retentionsfaktoren, nicht voneinander getrennt vorliegen. Für bimolekulare Reaktionen während des Trennvorgangs, die nach 2. Reaktionsordnung ablaufen und damit von zwei Analytkonzentrationen abhängig sind, sollte das Volumen der Probenschleife jedoch einen Einfluss auf das resultierende Chromatogramm nehmen. Dazu wird auf den Abschnitt 4.3.2 verwiesen.

Die Aufgabe der Probe auf die chromatographische Trennsäule kann nicht punktförmig erfolgen. Durch das Probenschleifenvolumen relativ zur Flussrate ergibt sich eine minimale initiale Peakbreite. Im Simulationsprogramm ist es dahingehend berücksichtigt, dass unterschiedliche Injektionsvolumina, welche über die konstante Flussrate als „Injektionsschleifenzeit“ (vgl. Abschnitt 4.4.1 (6)) gesetzt werden können, als Eingabe möglich sind. Verändert man in der Simulation das Injektionsvolumen über den Parameter „Injektionsschleifenzeit“, so wird bei gleicher Konzentration der Probenlösung deutlich mehr Analyt auf die Trennsäule aufgebracht. Dadurch ergibt sich bei einer bimolekularen Reaktion eine Abhängigkeit in der Auswirkung der bimolekularen Reaktion auf das Chromatogramm. Durch höhere Injektionsvolumina bei gleicher Flussrate überlagern die Reaktanten bei einer bimolekularen Reaktion länger, wodurch die Reaktion bei gleicher Geschwindigkeitskonstanten einen höheren Umsatz aufweist.

Die Abbildung 4.3.2 zeigt die simulierten Chromatogramme für drei unterschiedliche Injektionsschleifenzeiten von 1, 5 und 10 s. Dabei wird die bimolekulare Reaktion nach Gleichung 46 berücksichtigt.



Festzustellen ist, dass mit höherem Injektionsvolumen bzw. „Injektionsschleifenzeit“ mit Hilfe der Simulation die These bestätigt werden kann, dass sich der Umsatz der bimolekularen Reaktion auf der Trennsäule vergrößert.

In Abbildung 4.3.3 sind mit denselben Simulationsparametern wie in Abbildung 4.3.2 die simulierten Chromatogramme dargestellt, die erhalten werden können, wenn zusätzlich eine unimolekulare Rückreaktion von C zu A und B erfolgt. Diese Reaktivität wird im Abschnitt 5.1.5 eingehender beschrieben. Durch die stattfindende Rückreaktion befindet sich in der „Signalwanne“ die Komponente A, die mit dem Reaktanten B zur Komponente C reagieren kann. Ein höheres Injektionsvolumen ermöglicht auch für ein solches reaktives System mehr Umsatz für eine bimolekulare Reaktion.

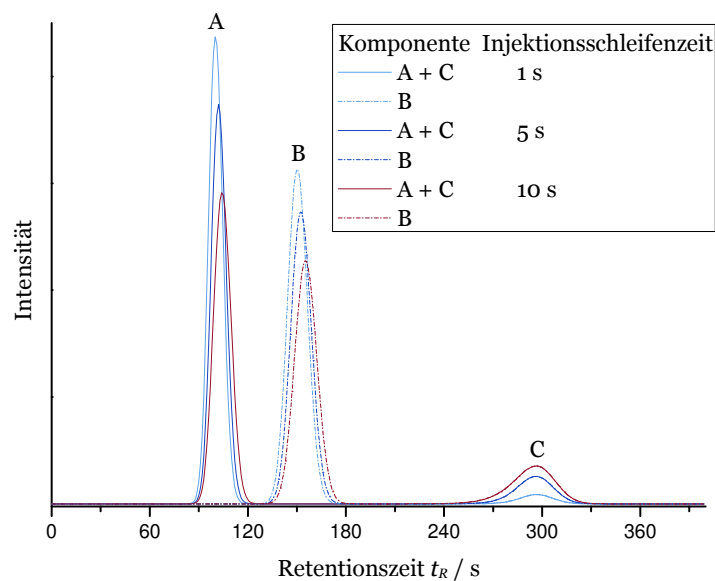


Abbildung 4.3.2: Simulation eines kinetischen Systems mit der Reaktionsgleichung 46 mit den Retentionszeiten für $t_{R,A} = 100\text{ s}$, $t_{R,B} = 150\text{ s}$ und $t_{R,C} = 300\text{ s}$ einer Totzeit von 50 s und den kinetischen Konstanten $k_{AC} = 10\text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$.

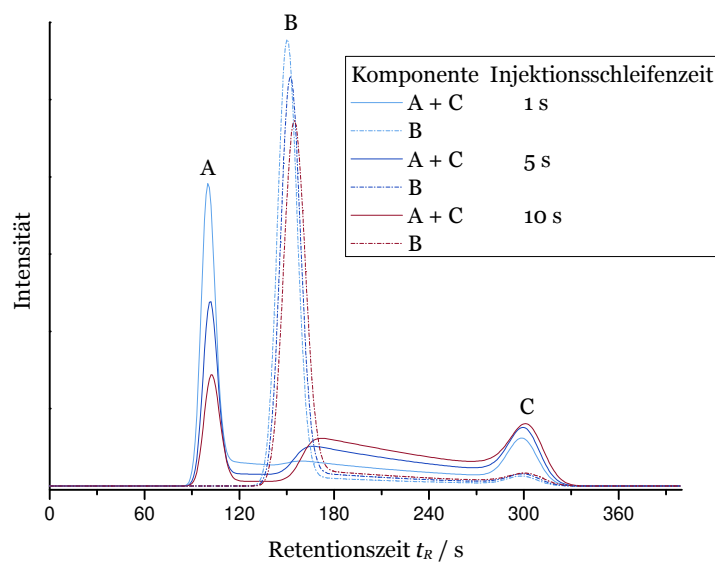


Abbildung 4.3.3: Simulation eines kinetischen Systems mit der Reaktionsgleichung 61 mit den Retentionszeiten für $t_{R,A} = 100\text{ s}$, $t_{R,B} = 150\text{ s}$ und $t_{R,C} = 300\text{ s}$ einer Totzeit von 50 s und den kinetischen Konstanten $k_{AC} = 10\text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $k_{CA} = 0,005\text{ s}^{-1}$.

4.3.3 Einfluss der simulierten Peakbreite auf ein dynamisches Chromatogramm

In der Abbildung 4.3.4 sind Simulationen mit gleichen Simulationsparametern, aber unterschiedlich schneller Phasentransferkinetik und damit einhergehenden simulierten Peakbreiten der Analyten A und B dargestellt. Zusätzlich ist auch eine Reaktion 1. Ordnung von Analyt B zu Analyt A im Modell integriert. Gut zu erkennen ist, wie die Peakbreite der simulierten Peaks mit steigender Austauschgeschwindigkeit zwischen stationärer und mobiler Phase abnimmt. Ebenso lässt sich erkennen, dass der Analyt B mit der höheren Retentionszeit von 300 s bei gleicher Phasentransfergeschwindigkeit wie Analyt A ein breiteres Signal ergibt, wie dies auch für chromatographische Trennprozesse zu erwarten ist.

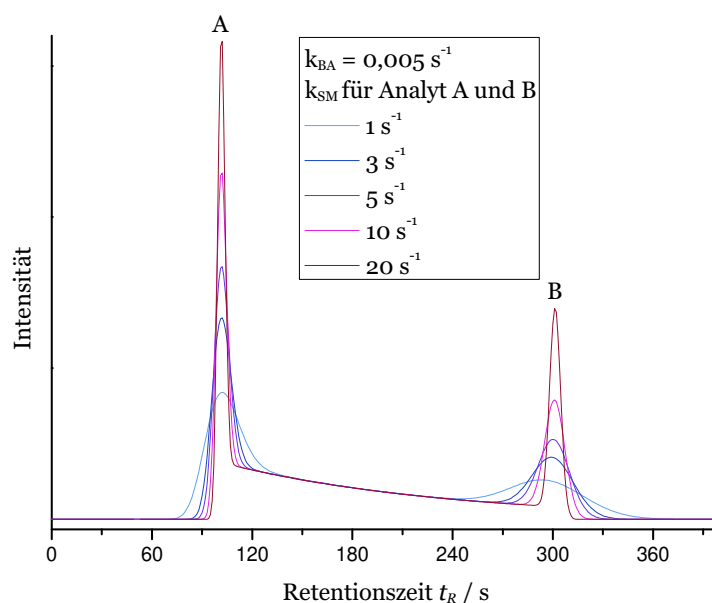


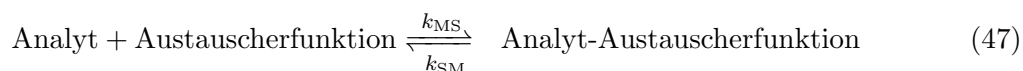
Abbildung 4.3.4: Vergleich des Einflusses von unterschiedlichen Peakbreiten auf das simulierte dynamische Chromatogramm bei gleicher simulierter Reaktionsgeschwindigkeit nach 1. Ordnung $B \rightarrow A$ ($k_{BA} = 0,005 \text{ s}^{-1}$ ($A_0=25\%$, $B_0=75\%$)).

Eine wichtige Erkenntnis aus diesem Vergleich der Simulationen ist, dass die simulierte Peakbreite keinen Einfluss auf die Höhe der „Reaktionswanne“ im Chromatogramm zeigt. Dieser Befund bestätigt, dass es möglich ist, die nötigen Säulenebenen für die Simulation nach Bedarf anzupassen, ohne falsche Informationen über die beobachteten Reaktionsraten zu erhalten. Ein Wert von 0,1 s als Zeitintervall für die Simulation hat sich für die meisten in dieser Arbeit untersuchten Chromatogramme als ausreichend erwiesen, um die gemessene Peakbreite in der Simulation erreichen zu können.

Geringere Peakbreiten werden durch mehr Säulenebenen bzw. kleinere Simulationsintervalle gewährleistet, wodurch die Zeit für die Berechnung steigt. Breitere Peaks sind durch langsamere Austauschraten bei gleicher Anzahl an Säulenebenen mit der Simulation erreichbar. Auch lässt sich erkennen, dass bei geringen simulierten Austauschraten die Retentionszeit leicht abnimmt. Dies kann jedoch einfach durch Veränderung der Simulationsparameter für die Retentionszeit ausgeglichen werden und hat keinen Einfluss auf die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit.

4.3.4 Simulation der Säulenkapazität

Mit Hilfe des gewählten Simulationsmodells ist es auch möglich, Effekte zu untersuchen, die aus der begrenzten Säulenkapazität heraus resultieren. Dafür kann das Simulationsskript entsprechend angepasst und die Reaktion zwischen Analyt und stationäre Phase als bimolekulare Reaktion nach Gleichung 47 beschrieben werden. Dieses Reaktionsverhalten stellt natürlich eine idealisierte Form für das Retentionsmodell eines Ionenaustauschprozesses dar.



Die Berücksichtigung der Austauscherkapazität wird dann wichtig, wenn reale Trennverhalten nachgebildet und eingehender untersucht werden sollen. Für die in dieser Arbeit untersuchten dynamischen Chromatogramme kann auf die Berücksichtigung der Austauscherkapazität verzichtet werden, da die Trennsäulen nicht im Grenzbereich der Kapazität verwendet werden. Dadurch kann das Simulationsmodell möglichst einfach gehalten werden.

Auch wenn die untersuchten dynamischen Chromatogramme Peakformen zeigen würden, die auf Überladung des Austauschermaterials zurückzuführen sind, so können diese Peakformen auch über die in der Simulation verwendeten Parameter für Tailing und Fronting (vgl. Abschnitt 4.4.2) Berücksichtigung finden.

4.4 Nutzung der Simulation für die Auswertung von gemessenen Chromatogrammen

Um die Simulation für die Auswertung von realen Messungen verwenden zu können, müssen Annahmen über das beobachtete reaktive System getroffen werden. Dabei gilt der übliche Grundsatz, mit einem möglichst einfachen System zu beginnen, um eine Überanpassung („overfitting“) zu verhindern.

Im ersten Schritt wird dafür festgelegt, wie viele Komponenten im chromatographischen System berücksichtigt werden müssen und welche Stoffzusammensetzung diese haben. Die Stoffzusammensetzung der Komponenten ist wichtig, um die Detektierbarkeit und Intensität der erwarteten Signale richtig darstellen zu können. Im Anschluss muss festgelegt werden, welche Reaktionen bei der chromatographischen Trennung stattfinden und dadurch in der Simulation berücksichtigt werden müssen. Das Simulationsskript muss an diese Überlegungen angepasst werden. Daraufhin können die initialen Annahmen der Parameter der Simulation gesetzt werden, wie Retentionszeiten, Peak-Form, Startzusammensetzung und Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen. Der in Abbildung 4.4.2 schematisch dargestellte Prozess wird nun schrittweise durchgeführt und das simulierte Chromatogramm mit den normierten Chromatogrammen der Messung verglichen. Die Startparameter werden nun solange iterativ angepasst und das Ergebnis abgeglichen, bis eine ausreichende Anpassung der Simulation an die Messwerte erhalten wird. Ist keine ausreichende Anpassung möglich, so ist es wahrscheinlich, dass das initial gesetzte reaktive System nicht den Hauptkomponenten bzw. Hauptreaktionen der Messung entspricht und folglich modifiziert werden muss. Als Hilfe dazu können die exemplarischen Chromatogramme im Abschnitt 5.1 ab Seite 61 dienen, in dem charakteristische dynamische Chromatogramme verschiedener reaktiver Systeme dargestellt und erläutert werden.

Ist dagegen die optimale Anpassung gefunden, können die für die Analyse interessanten Parameter aus der Simulation ausgelesen werden, die die Informationen über die gemessene Probe enthalten. Besonders die Startzusammensetzung der Komponenten der Probe und die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen sind aus chemischer Sicht von Bedeutung, da sie nur über die Simulation zugänglich sind. Die Retentionszeit lässt sich einfach über das Peakmaximum im Chromatogramm bestimmen, solange die reaktive Komponente nicht während der Trennung vollständig abreagiert ist. Weitere Simulationsparameter, wie Peakbreite und Tailingfaktoren, haben dagegen keine direkte chemische oder physikalische Bedeutung. Diese Parameter sind jedoch wichtig für die korrekte Simulation des Chromatogramms, da ein starkes Peaktiling unter bestimmten Umständen auch durch kinetische Zerfallsprozesse während der Trennung erklärt werden kann. Besonders wenn das Tailing bzw. Fronting die „Reaktionswanne“ überlagert, kann es passieren, dass die bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit nicht korrekt ist. Eine Überprüfung kann dadurch durchgeführt werden, dass möglichst verschiedene Proben untersucht werden, die aufgrund des gleichen reaktiven Systems gleiche Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen müssen, sich aber durch unterschiedliche Konzentrationen der Komponenten und damit unterschiedliche Signalfächen der Analyten unterscheiden.

4.4.1 Benutzeroberfläche des Simulationsskripts

Das GUI (graphical user interface) lässt eine einfache Veränderung der Simulationsvariablen zu und ermöglicht eine graphische Darstellung des simulierten und gemessenen Chromatogramms, wodurch die Güte der Anpassung leicht abzuschätzen ist. Die Benutzeroberfläche ist in der Abbildung 4.4.1 mit nummerierten Ein- und Ausgabefeldern dargestellt, die im Folgenden einzeln erklärt werden.

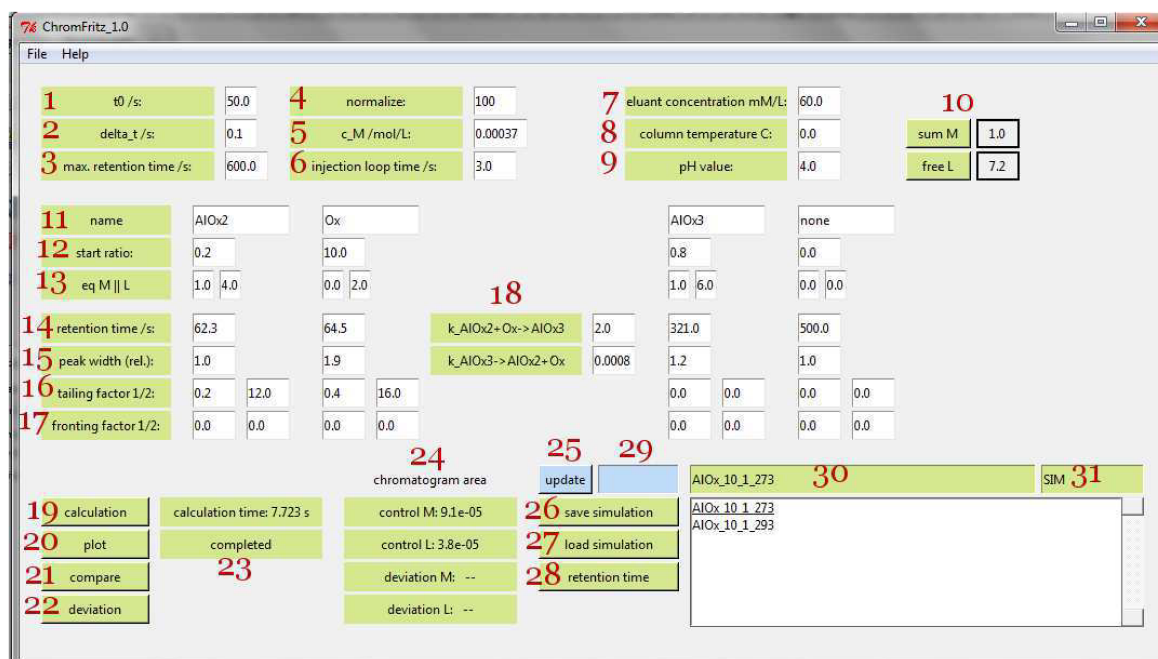


Abbildung 4.4.1: Benutzeroberfläche des Simulationsskripts zur Eingabe der Simulationsparameter zur Anpassung an Messdaten. Die Schaltflächen und Parameter sind nummeriert zur besseren Übersicht.

4.4.2 Variable Parameter des Simulationsprogramms

(1) Totzeit

Definiert die Totzeit der simulierten chromatographischen Säule und gibt damit den frühestmöglichen Elutionszeitpunkt eines Analyten für das simulierte Chromatogramm vor. Ein Analyt, der keine Wechselwirkung mit der stationären Phase aufweist, befindet sich ausschließlich in der mobilen Phase des Simulationsarrays und wird mit dem Eluentfluss zum Säulenauslass transportiert. Da neben dem Phasentransfer keine weiteren peakverbreiternden Prozesse im Simulationsmodell berücksichtigt werden, wird ein solcher Analyt in Form des aufgegebenen Rechtecksignals der Probenschleife eluiert (vgl. (6) Injektionsschleifenzeit).

(2) Δt Simulationsintervall

Definiert das zeitliche Simulationsintervall, in dem die chemische Reaktion und der Phasentransfer berechnet werden. Für die in dieser Arbeit simulierten Chromatogramme zeigte sich

ein Wert von 0,1 s als praktikabel. Kleinere Simulationsintervalle erhöhen die Rechenzeit, ermöglichen jedoch im Gegenzug die Simulation von schmalere Signalen im Chromatogramm.

(3) Maximale Retentionszeit

Definiert die maximale Retentionszeit, für die das Chromatogramm berechnet wird. Je länger die maximale Retentionszeit, desto mehr Rechenzeit wird benötigt, da für mehr Zeitintervalle der Phasentransfer und die Reaktionskinetik berechnet werden müssen. Wichtig ist, dass die maximale Retentionszeit so groß gewählt wird, dass alle Analyten im Chromatogramm enthalten sind. Eine Überprüfung erfolgt nach der Berechnung in der Kontrollanzeige **(24)**.

(4) Normierung

Definiert die Fläche unter dem simulierten Chromatogramm. Sie dient zur Anpassung an das gemessene Chromatogramm, welches auf die gleiche Fläche normiert werden sollte. Somit ist die Vergleichbarkeit der Messung und der Simulation gegeben.

(5) Konzentration Hauptkomponente

Definiert die Konzentration der Hauptkomponente, bei Komplexbildungsreaktionen z.B. die Konzentration des Zentralatoms aller relevanten Komplexe. Dieser Parameter wurde eingeführt, damit bei den Anpassungen der Spezieszusammensetzung nicht die Konzentrationen der einzelnen Komponenten verwendet werden müssen, sondern mit relativen Konzentrationsverhältnissen gearbeitet werden kann. Die Konzentration der einzelnen Komponenten wird im Programm aus den relativen Anteilen und der Konzentration der Hauptkomponenten berechnet und für die Simulation verwendet. Die Konzentrationen der Komponenten sind dann entscheidend, wenn Reaktionen nach 2. Ordnung simuliert werden.

(6) Injektionsschleifenzeit

Definiert die Größe der Injektionsschleife, die für die Simulation wichtig ist, da dadurch vorgegeben wird, wie groß die Überlagerung der Peaks am Anfang der chromatographischen Trennung ist (vgl. Abschnitt 4.3.2). Da anstelle des Volumens in der Simulation Zeitintervalle verwendet werden, muss das Injektionsvolumen über die Flussrate in eine Injektionszeit nach Gleichung 48 umgerechnet werden. Dabei ist auch zu beachten, dass die Injektionsschleifenzeit ein Vielfaches des Simulationsintervalls Δt sein muss.

$$\text{Injektionsschleifenzeit} = \frac{V_{\text{Probenschleife}}}{f} \quad (48)$$

$V_{\text{Probenschleife}}$: Volumen der Probenschleife; f : Flussrate

(7) Eluentkonzentration

Das ist ein Eingabefeld für die verwendete Eluentkonzentration des gemessenen Chromatogramms. Der Eingabewert hat keinen Einfluss auf die Simulation. Er dient ausschließlich der besseren Zuordnung beim Speichern der Simulationsdaten.

(8) Säulentemperatur

Das ist ein Eingabefeld für die verwendete Säulentemperatur des gemessenen Chromatogramms. Der Eingabewert hat keinen Einfluss auf die Simulation. Er dient ausschließlich der besseren Zuordnung beim Speichern der Simulationsdaten.

(9) pH-Wert

Das ist ein Eingabefeld für den verwendeten pH-Wert des gemessenen Chromatogramms. Der Eingabewert hat keinen Einfluss auf die Simulation. Er dient ausschließlich der besseren Zuordnung beim Speichern der Simulationsdaten.

(10) Kontrolle Startzusammensetzung

Nach einer Berechnung zeigt sich an dieser Stelle die berechnete relative Summe der Hauptkomponenten im System. Diese muss exakt 1 ergeben, da nur dann die eingegebene Konzentration der Hauptkomponente (Konzentration Hauptkomponente **(5)**) korrekt verwendet wird. Die Nebenkompone L muss positiv sein. Dies stellt sicher, dass ausreichend Ligand angegeben wurde, um die Startkomplexe bilden zu können (vgl. **(13)**). Wenn eine der beiden Testgrößen nicht im richtigen Bereich ist, wird sie rot markiert und die Startzusammensetzung sollte überprüft werden.

(11) Name der Komponenten

In dieses Eingabefeld kann der Name der Verbindung eingetragen werden, damit eine bessere Übersichtlichkeit und Zuordnung der Parameter in der GUI gegeben ist. Der eingetragene Name hat keinen Einfluss auf die Simulation und wird beim Speichern der Simulation mit gesichert.

(12) Startzusammensetzung

Die Startzusammensetzung definiert den relativen Anteil der einzelnen Verbindungen/Komponenten in Bezug auf die Hauptkomponentenkonzentration in der simulierten Probenschleife.

(13) Anteil Haupt- und Nebenkompone

Definiert den relativen Anteil des Haupt- und Nebanalyten einer Verbindung. Es ist nur der relative Anteil einzutragen, der Absolutwert ist nicht nötig. Empfohlen ist hier die Eingabe der Stoffmenge von Haupt- und Nebanalyt in der jeweiligen Komponente. Dadurch wird die Intensität des chromatographischen Signals dieser Verbindung für den jeweiligen Analyten definiert.

(14) Retentionszeit

An dieser Stelle wird die Retentionszeit der Komponenten, die es zu simulieren gilt, definiert. Über die Gleichungen 39 und 40 wird daraus die Phasentransferkinetik berechnet. Wichtig ist dabei, dass die Retentionszeit kleiner als die maximal zu simulierende Retentionszeit **(3)** ist und größer als die Totzeit **(1)** des simulierten Chromatogramms.

(15) Peakbreite

Dieser Parameter bestimmt die Peakbreite der zu simulierenden Komponente nach Gleichung 39 und 40. Für Ionenaustauschchromatographie eignet sich ein Startwert von 0,1. Die minimale zu simulierende Peakbreite ist abhängig von der Größe der simulierten Zeitintervalle Δt . Je größer der gewählte Wert, desto schmaler ist der simulierte Peak.

(16) Tailing

Zur Simulation von asymmetrischen Peaks können für jede Komponente zwei Faktoren angegeben werden, die ein Tailing hervorrufen. Die Bezeichnung sind Tailingfaktor1 und Tailingfaktor2. Aus beiden Faktoren werden unter Berücksichtigung des Retentionsfaktors die Geschwindigkeitskonstanten für den Phasentransfer zwischen den beiden stationären Phasen nach Gleichung 49 und 50 abgeleitet.

$$k_{SS1} = \frac{TF1}{(t_R - t_0)} \quad (49)$$

k_{SS1} : Kinetische Konstante für den Phasentransfer von der ersten stationären Phase in die zweite;
TF1: Tailingfaktor1.

$$k_{S1S} = \frac{TF2}{t_R} \quad (50)$$

k_{S1S} : Kinetische Konstante für den Phasentransfer von der zweiten stationären Phase in die erste;
TF2: Tailingfaktor2.

Da es sich um rein empirische Faktoren handelt, sollte das Tailing des Peaks getestet werden, wenn keine zusätzliche Kinetik das Signal überlagert. Dadurch lässt sich das simulierte Signal auf Plausibilität hin überprüfen. Gute Startwerte sind 0,1 für Tailingfaktor1 und 10 für Tailingfaktor2, von denen ein schrittweises Anpassen in die gewünschte Richtung erfolgen kann. Bei stark tailenden Peaks kann es zur Verschiebung der Retentionszeit kommen, die gegebenenfalls angepasst werden muss, um eine gewünschte Peakform zu erhalten.

(17) Fronting

Ebenso wie für die Simulation von tailenden Peaks werden zwei mobile Phasen für die Generierung von Peakfronting im Chromatogramm simuliert. In gleicher Weise wie für das Tailing gibt es auch für die Simulation von Fronting zwei Parameter, die die Geschwindigkeitskonstanten des Phasenaustauschprozesses bestimmen. Die Verknüpfung der kinetischen Konstanten mit den empirischen Faktoren erfolgt über die Gleichungen 51 und 52.

$$k_{MM1} = \frac{FF1}{t_0} \quad (51)$$

k_{MM1} : Kinetische Konstante für den Phasentransfer von der ersten mobilen Phase in die zweite; FF1: Frontingfaktor1.

$$k_{M1M} = \frac{FF2}{t_0} \quad (52)$$

k_{M1M} : Kinetische Konstante für den Phasentransfer von der zweiten mobilen Phase in die erste; FF2: Frontingfaktor2.

(18) Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

In diesem Feld werden die kinetischen Geschwindigkeitskonstanten der chemischen Reaktion festgelegt. Zum einen ist das die Konstante für die bimolekulare Bildungsreaktion und zum anderen die Konstante für die unimolekulare Zerfallsreaktion. Die Einheit für die bimolekulare Reaktion ist dabei $\frac{L}{mol \cdot s}$ und für die unimolekulare Reaktion $\frac{1}{s}$.

(19) Berechnung

Mit diesem Schalter wird die Berechnung des Chromatogramms mit den eingegebenen Parametern durchgeführt. Dabei werden die Prozesse, wie sie in der Abbildung 4.4.3 angegeben sind, nacheinander durchlaufen. Für die Dauer der Berechnung wird in einem zusätzlichem Fenster der Berechnungsfortschritt angezeigt, sowie eine voraussichtliche Zeit, bis die Berechnung abgeschlossen ist.

(20) Zeichnen

Mit dem Schalter kann nach erfolgter Berechnung das Chromatogramm für die Haupt- und Nebenkomponeute in einem zusätzlichen Fenster angezeigt werden.

(21) Vergleich

Mit dem Schalter wird das Chromatogramm der Haupt- und Nebenkomponeute im Vergleich zu der unter Punkt (30) gewählten Messung angezeigt und das Quadrat der Abweichung zwischen Messung und Simulation unter Punkt (24) ausgegeben.

(22) Differenz

Mit dem Schalter „Differenz“ wird auch die Simulation mit der gewählten Messung verglichen, wie mit dem Schalter „Vergleich“, jedoch wird als Chromatogramm die Differenz der beiden Chromatogramme angezeigt, wodurch sich der Unterschied zwischen Messung und Simulation besser ablesen lässt.

(23) Statusanzeige

Die Statusanzeige gibt an, ob gerade eine Berechnung läuft oder ob eine Berechnung abgeschlossen ist.

(24) Kontrollanzeige

Die Kontrollanzeige gibt in den oberen beiden Zeilen die Abweichung der Konzentration der Analyten in der virtuellen Probenschleife zu der Konzentration der Analyten in dem simulierten Chromatogramm an. Eine Abweichung kann durch Rundungsfehler zustande kommen, jedoch ist in den meisten Fällen eine unzureichende „maximale Retentionszeit“ gewählt worden, wodurch nicht die gesamte Anzahl an eingesetzten Analyt von der virtuellen Säule eluiert wurde. Übersteigt die Abweichung einen kritischen Wert, wird das Anzeigefenster rot markiert und die Simulationsparameter sollten überprüft werden.

(25) Update

Beim Drücken dieses Schalters wird der Messordner des Simulationsskriptes überprüft und alle verwendbaren Messdaten im Fenster **(32)** mit dem Dateinamen angezeigt. Außerdem wird auch die ausgewählte Messdatei als aktiv in die Bearbeitungsspalte **(30)** gesetzt. Diese wird nun für mögliche weitere Vergleiche mit der Simulation herangezogen. Durch Angabe eines „Suchstrings“ **(29)** kann die Auswahl der angezeigten Dateien im Messordner eingeschränkt werden. Dabei werden alle Messdaten angezeigt, die den angegebenen Such-String im Dateinamen enthalten.

(26) Speichern

Dieser Schalter dient zum Speichern der aktuellen Simulation. Dies geschieht unter dem Dateinamen der Messung unter Hinzufügen der Endung, die in Eingabefeld **(31)** angegeben ist. Somit ist es möglich, mehrere Simulationen zu einer Messdatei zu speichern.

Neben den Chromatogrammen werden auch die Simulationsparameter mitgespeichert, die durch den „Laden“ Schalter **(27)** wieder in das Skript eingefügt werden können.

(27) Laden

Mit dem Schalter „Laden“ wird eine über das Skript gespeicherte Simulation wieder zurück in das Skript geladen und alle Simulationsparameter von der gespeicherten Simulation gesetzt. Somit ist es möglich, auch nach einem Neustart des Skriptes an den Anpassungen der Messdaten weiterzuarbeiten. Wichtig ist hierbei, dass die gleiche Dateiendung **(31)** verwendet wird, wie sie auch beim Speichern gesetzt war.

(28) Retentionszeit

Mit dem Schalter Retentionszeit wird das Peakmaximum aller simulierten Analyten berechnet. Da sich das Peakmaximum bei der Simulation von asymmetrischen Peaks verschieben kann, können hier leicht andere Werte erhalten werden, als sie für die Analyten im Eingabefeld **(14)** gesetzt wurden.

Die korrekte Retentionszeit wird dann wichtig, wenn durch sehr schnelle Stoffumwandlung bei der chromatographischen Trennung nicht allen Analyten eine eindeutige Retentionszeit zugeordnet werden kann und stattdessen aus anderen Chromatogrammen mit unterschiedlichen chromatographischen Parametern die Retentionszeit extrapoliert wird.

(29) Suchstring

Der „Suchstring“ ermöglicht die Reduktion der angezeigten Messungen im Fenster **(32)**. Nur Messdateien, die den „Suchstring“ enthalten, werden nach Aktualisierung über den „Update Schalters“ **(25)** im Fenster **(32)** angezeigt. Wenn kein String gesetzt ist, dann werden alle möglichen Messdaten angezeigt.

(30) Ausgewählte Messdaten

Der hier eingegebene Name der Messdaten wird für alle Vergleiche mit der Simulation herangezogen. Über die Auswahl im Fenster **(32)** und anschließendem Benutzen des „Update Schalter“ **(25)** können die Vergleichsmessdaten ausgewählt werden.

(31) Dateiendung

Mit diesem Eintrag kann die Dateiendung, mit der eine Simulation gespeichert bzw. geladen werden soll, bestimmt werden. Die Dateiendung wird an den Dateinamen, der sich aus den Messdaten ergibt, mit einem Unterstrich angehängt.

(32) Messdaten Fenster

In diesem Fenster werden nach dem Start des Skriptes alle verfügbaren Messdaten angezeigt, für die ein Vergleich mit der Simulation möglich ist. Durch Drücken des „Update Schalters“ **(25)** wird erneut im Skript-Unterordner nach möglichen Messdaten gesucht und das Messdaten Fenster aktualisiert. Außerdem wird der selektierte Dateiname in die „Ausgewählte Messdaten“ **(30)** Zeile übernommen. Diese Datei wird nun für alle folgenden Vergleiche verwendet.

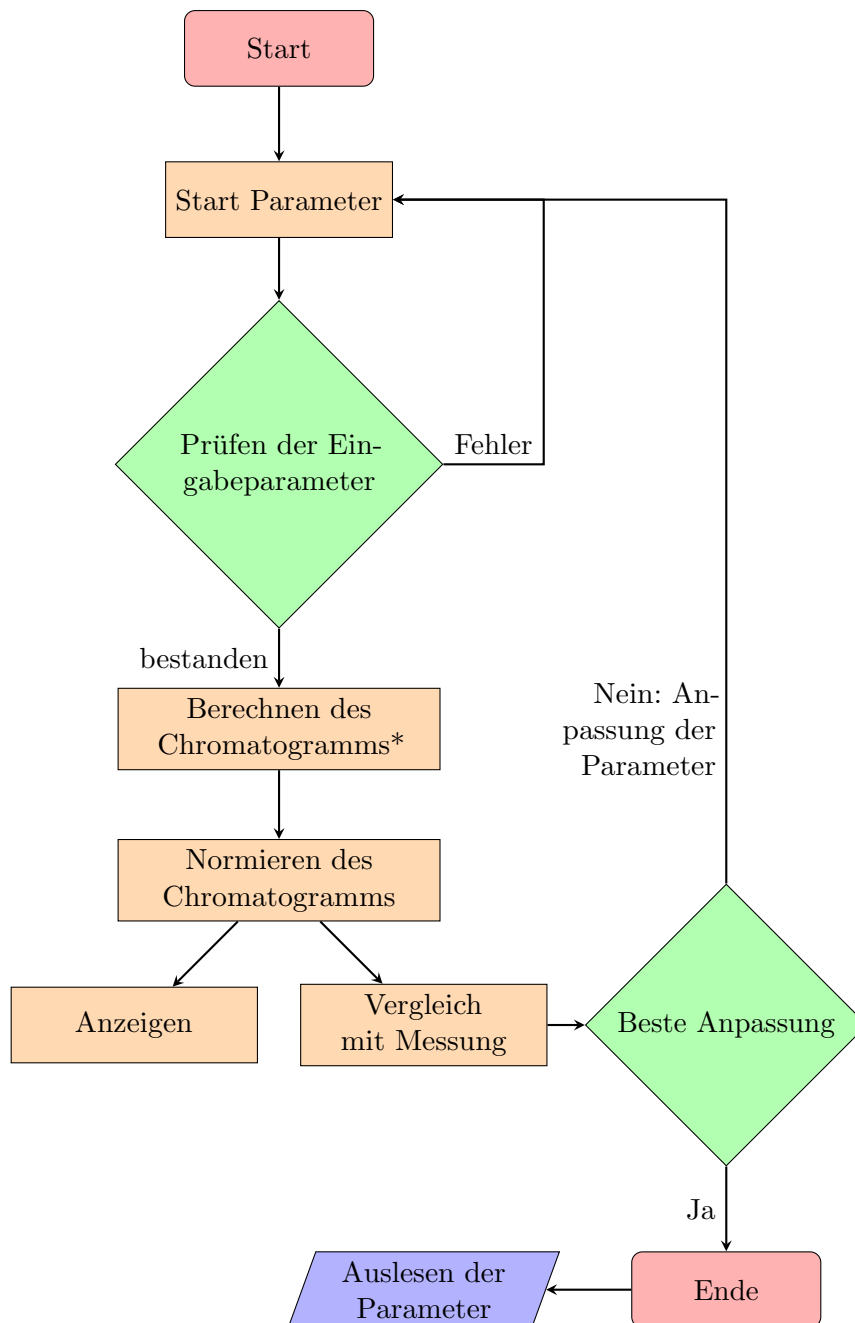


Abbildung 4.4.2: Arbeitsschema der Anpassung von simulierten Chromatogrammen an die Messwerte.
*Fließschema der Berechnung in Abbildung 4.4.3.

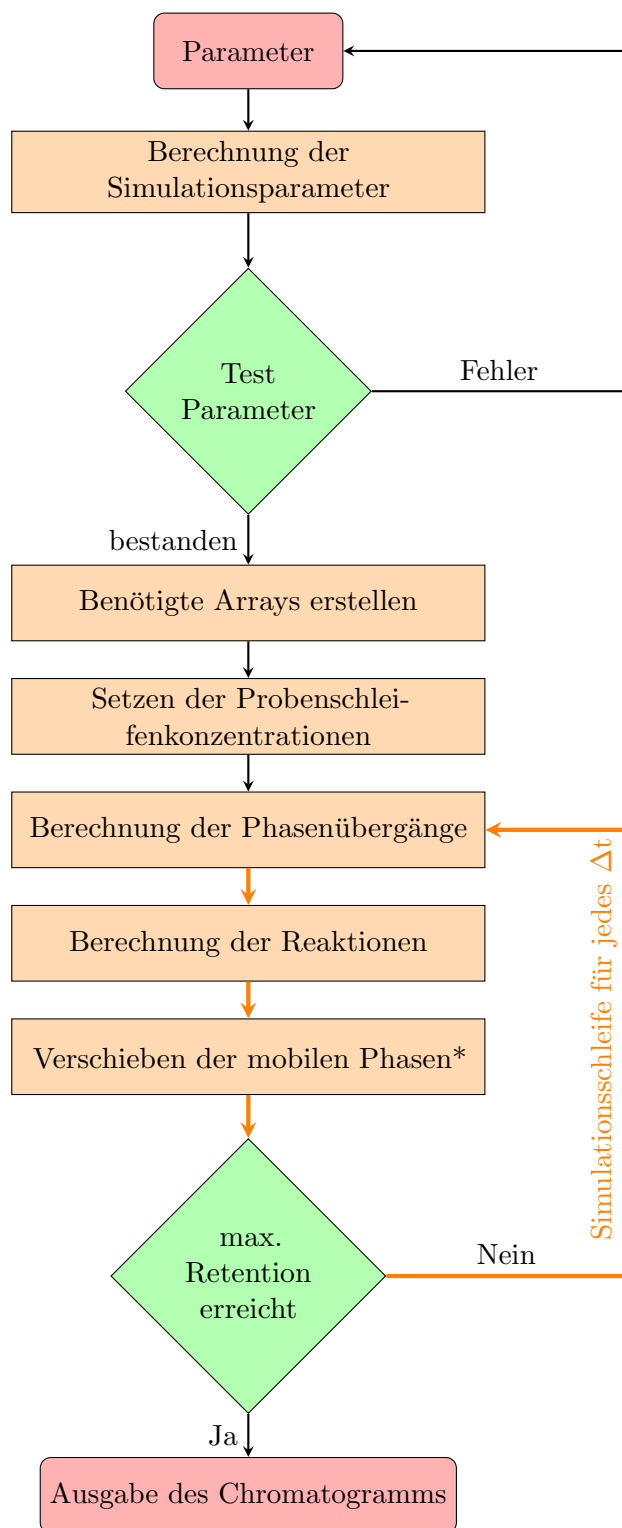


Abbildung 4.4.3: Schematische Darstellung der Einzelschritte zur Berechnung des Chromatogramms.

*Kann unterbleiben für die Simulation bei peak-parking Experimenten

(für $t_{\text{Stopp Start}} < (\text{Simulationsschleife} \cdot \Delta t) < t_{\text{Stopp Ende}}$)

4.5 Simulation von Chromatogrammen mit Unterbrechung der Flussrate für einen definierten Zeitraum

Um Diffusionsprozesse bei einer chromatographischen Trennung untersuchen zu können, werden häufig peak-parking Experimente durchgeführt. Dabei wird der Eluentfluss für eine definierte Zeit unterbrochen, wodurch die detektierten Signale, aufgrund der Diffusion des Analyten auf der Trennsäule, verbreitert sind. Diese Peakverbreiterung kann gemessen und quantifiziert werden.^[210, 211]

In dieser Arbeit werden solche peak-parking Experimente eingesetzt, um eine definierte Reaktionszeit der reaktiven Analyten auf der Trennsäule gewährleisten zu können. Dies hat für die Auswertung den positiven Aspekt, dass prinzipiell das Chromatogramm nicht simuliert werden muss, sondern die Signalfächen aus dem Chromatogramm direkt zur Auswertung der Reaktionsgeschwindigkeit herangezogen werden können.

Solche Chromatogramme lassen sich jedoch auch mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Skript simulieren. Dafür sind lediglich kleine Anpassungen für den Simulationsalgorithmus nötig, um einen Stopp der Flussrate während der chromatographischen Trennung nachzubilden.

Für einen definierten Zeitraum wird dafür das Verschieben der mobilen Phase gegen die stationäre Phase nicht durchgeführt, wodurch die Simulation des Eluentflusses für diese Zeit unterbleibt. Der Zeitraum muss, um den Simulationsintervallen zu genügen, ein Vielfaches des Zeitintervalls Δt darstellen. Dies stellt jedoch keine Limitierung dar, da üblicherweise $\Delta t \leq 0,1$ s beträgt und somit eine ausreichende Auflösung gegeben ist (vgl. Abbildung 4.4.3). Die Konzentration/Detektorintensität der Analyten, die die simulierte Trennsäule in dem Zeitraum des Stopps verlässt, wird auf Null gesetzt. Anzumerken ist dabei noch, dass die oben erwähnte Peakverbreiterung durch Diffusionsprozesse, während kein Eluentfluss anliegt, nicht bei der Simulation berücksichtigt wird. Für die untersuchten ionenaustauschchromatographischen Trennungen ist dieser Effekt gegenüber den beobachteten Reaktionsprozessen jedoch oft zu vernachlässigen.

4.6 Simulation von dynamischen Chromatogrammen, die durch zwei durch eine Kapillare gekoppelten Trennsäulen erhalten werden

Werden reaktive Analyten mit zwei Trennsäulen getrennt, die über eine Kapillare mit nicht zu vernachlässigenden Volumen verbunden sind, so muss diese Kapillare im Simulationsskript berücksichtigt werden, um eine korrekte Abbildung der Messergebnisse zu ermöglichen. Die Reaktion des Analyten findet auch in der Kapillare weiterhin statt, jedoch erfolgt aufgrund des Fehlens des Austauschermaterials keine Auftrennung von Edukt und Produkt der Reaktion. Durch die der Kapillare angeschlossene Trennsäule werden die Edukte von den Produkten getrennt, wodurch sich zusätzlich zur „Wannenform“ ein Signal für das in der Kapillaren entstandene Produkt ausbildet. Dabei gilt wie für alle simulierten Kapillaren die Randbedingungen, dass keine Adsorption der Analyten an den Kapillarwänden erfolgt und die Peakbreite des Analytsignals beim Durchlaufen der Kapillare nicht verändert wird.

Wenn unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten in der mobilen und stationären Phase erwartet werden, können diese ebenso im Simulationsskript berücksichtigt werden, indem zwei Eingaben für die Reaktionsgeschwindigkeiten der entsprechenden Phase erfolgt und der Stoffumsatz für jede Phase mit der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten getrennt berechnet wird. Dies ist einfach möglich, da durch das Simulationsprinzip zu jedem Zeitpunkt die Konzentrationsverteilung der Analyten in den jeweiligen Phasen bekannt ist.

Die Kapillare wird dabei nur als mobile Phase abgebildet und das allgemein verwendete Simulationsarray für eine Komponente, welches in Abbildung 4.1.1 auf der Seite 34 gezeigt ist, erweitert sich zu dem in Abbildung 4.6.1 schematisch gezeigten Simulationsarray für Simulation der Konzentrationsverteilung im Trennsystem eines Analyten.

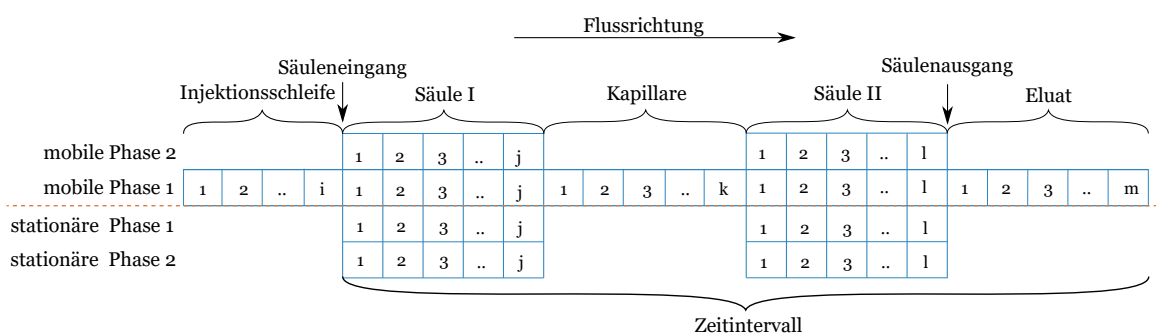


Abbildung 4.6.1: Schematische Darstellung des Simulationsverfahrens für eine Komponente unterteilt in die theoretischen Phasen der Trennsäule unter Berücksichtigung von zwei Trennsäulen, die durch eine Kapillare mit definiertem Volumen verbunden sind.

Die Peakbreite wird somit nur durch die Retention auf den Trennsäulen (Säule I und Säule II in Abbildung 4.6.1) bestimmt. Über die Anzahl der simulierten Zeitintervalle lassen sich die Säulenlängen (j und l) bzw. die Länge der Kapillare (k) variieren.

Ebenso ist es auch denkbar, zwei verschiedene Trennsäulen mit unterschiedlichen Trennmechanismen abzubilden. Dazu müsste eine weitere Anpassung des Simulationsalgorithmus erfolgen, sodass für die zwei theoretischen Trennsäulen unterschiedliche Austauschraten zwischen mobiler und stationärer Phase eines Analyten definiert werden können. Dadurch ist letztendlich auch eine Simulation von 2D-Chromatogrammen möglich, die auch im Hinblick auf die dynamische Chromatographie von Interesse sein können, jedoch in dieser Arbeit nicht eingehender betrachtet werden.

Die allgemeine Annahme nach der die Signalform im Chromatogramm ausschließlich über den Austauschprozess zwischen den stationären und mobilen Phasen entsteht, stellt auch bei dieser Erweiterung eine Limitierung für die Auswirkungen von bimolekularen Reaktionen während der Trennung dar. Die korrekte Konzentrationsverteilung der Analyten auf der Trennsäule ist nicht experimentell zugänglich, wodurch die hier verwendeten Annahmen nur eine bestmögliche Näherung darstellen.

Das hier vorgestellte Simulationsskript für gekoppelte Trennsäulen wird in Abschnitt 5.2.6 zur Simulation der gemessenen Chromatogramme verwendet.

5 Auswertung und Diskussion

Das im vorangestellten Kapitel beschriebene Simulationsprogramm wurde in dieser Arbeit zur Untersuchung von reaktiven Analyten während der chromatographischen Trennung im Allgemeinen und zur Untersuchung von reaktiven Aluminiumkomplexen im Speziellen verwendet. Im folgenden Kapitel 5.1 werden die möglichen Chromatogramme, die aufgrund von verschiedenen Reaktionen bzw. gekoppelten Reaktion während der Auftrennung entstehen können, rein theoretisch betrachtet. Daran anschließend werden homoleptische und heteroleptische Komplexe von Aluminium mit unterschiedlichen Liganden (Oxalsäure, Citronensäure, Fluorid und edta) und die bei der Trennung zu beobachtenden Reaktionen genauer untersucht, um die Anwendbarkeit des Simulationsprogramms für die Auswertung dynamischer Chromatogramme zu testen.

In der Arbeit wird aus Gründen der Lesbarkeit die Bezeichnung der Komplexe als Formel abgekürzt, wobei Wasser als Ligand in den Formeln vernachlässigt wird. Ebenso werden für Komplexe und Liganden, die ARRHENIUS-Säuren bzw. Basen sind, nicht die einzelnen Dissoziationsstufen genannt, sondern es wird eine allgemeine Form verwendet, da davon ausgegangen werden kann, dass Protonierungs- bzw. Deprotonierungsreaktionen deutlich schneller ablaufen als die chromatographische Trennung. Diese Vereinfachung der Elementspezies im Rahmen dieser Arbeit ist zulässig, denn es kann mittels der verwendeten chromatographischen Trennung nicht zwischen diesen Komplexen unterschieden werden.

Die Konzentrationen der Modelllösungen wurden für diese Arbeit gravimetrisch bestimmt. Da mit verdünnten Lösungen gearbeitet wurde, kann eine Dichte von rund $1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ angenommen werden, wodurch die Einheit $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ mit $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ in dieser Arbeit gleichgesetzt wird. Weiterhin gilt jeder pH-Wert in dieser Arbeit nur für eine Temperatur von 25°C. Es wurde davon abgesehen, Korrekturen des pH-Werts für unterschiedliche Trenntemperaturen vorzunehmen. Der daraus entstehende Fehler ist als geringfügig einzuschätzen.

Zusätzlich sind alle in dieser Arbeit gezeigten Chromatogramme der Messungen auf der Retentionszeitachse um die Systemtötzeit von 16s korrigiert. Somit ist ein Vergleich mit den Simulationen direkt gegeben, da das Simulationsskript keine Systemtötzeit berücksichtigt.

5.1 Der Einfluss von verschiedenen Reaktionen der Analyten während der Trennung auf das Chromatogramm

In den meisten kinetischen Prozessen, die während der Trennung beobachtet werden können, ist es nicht möglich, mit Hilfe des Detektors zwischen den bei der Reaktion beteiligten Komponenten zu unterscheiden. Dennoch kann die Identifizierung der Speziesanteile über die unterschiedlichen Retentionszeiten bei der chromatographischen Trennung erfolgen. Dies gilt im Besonderen für die Elementspeziesanalytik. Der in dieser Arbeit eingesetzte ICP-MS-Detektor lässt jedoch nur eine Bestimmung der Retentionszeit eines Elements zu, wodurch die Element-Spezies ausschließlich durch die Retentionszeit zugeordnet werden kann.

Durch diesen häufig auftretenden Umstand werden bei der folgenden theoretischen Betrachtung von verschiedenen möglichen Reaktionen während der chromatographischen Trennung die verschiedenen Speziesanteile als Summe im Chromatogramm gezeigt. Durch den Simulationsprozess wäre auch eine Aufschlüsselung des theoretischen Detektorsignals für die einzelnen Spezies möglich. Dabei wäre jedoch zusätzlich zu beachten, dass eine Komponente auf der Trennsäule nicht nur ausschließlich eine Spezies-Umwandlungsreaktion erfahren muss, sondern auch bei Gleichgewichtsreaktionen mehrere Stoffumwandlungen vollzogen werden können, wodurch das Chromatogramm bei Aufspaltung der einzelnen Spezies nur die Konzentrationsanteile der Spezies darstellen kann, die die Trennsäule verlässt.

Ein weiterer Punkt hinsichtlich des beobachteten Chromatogramms ist, dass bei den in dieser Arbeit untersuchten bimolekularen Komplexreaktionen der Ligand als Reaktionspartner nicht in allen Fällen ein für das ICP-MS detektierbares Element enthält, wodurch das Signal des Liganden bzw. des Reaktionspartners in den folgenden Chromatogramm getrennt dargestellt wird.

Dynamische Chromatogramme können sich somit in Abhängigkeit vom gewählten Detektionssystem, welches z.B. unterschiedliche Sensitivitäten bzw. Detektierbarkeiten für die Analyten aufweisen kann, anders als im Folgenden darstellen. Für die in den nächsten Abschnitten dargestellten dynamischen Chromatogramme wird ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration der Spezies und Intensität des Detektorsignals verwendet, welche auch die Grundlage des Simulationsverfahrens in der gesamten Arbeit darstellt.

5.1.1 Unimolekulare Reaktion

Die unimolekulare Reaktion nach Gleichung 53 stellt den einfachsten Fall der Kinetik in einem chromatographischen System dar.



Eine unimolekulare Reaktion lässt sich nach der Gleichung 54 beschreiben, wodurch eine einfach analytische Lösung für die Chromatographie möglich ist. In dieser Form wurde ein Simulationsprogramm von C. WINTER entwickelt, um den Zerfall des Gallium-Oxalat-Komplexes zu beschreiben.^[114] Dieser Reaktionstyp ist auch oft Grundlage in der dynamischen Gas- und Flüssigchromatographie mit organischen Edukten.^[129, 212, 213] Die Reaktionsprodukte werden durch den chromatographischen Prozess abgetrennt, weshalb solche Systeme auch mit dem Namen „chemischer Reaktor“ bezeichnet werden.

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (54)$$

Im Folgenden soll erläutert werden, welche Auswirkung diese Kinetik auf das Erscheinungsbild des Chromatogramms hat. Die einzelnen Beispiele wurden durch das Simulationsprogramm, welches im Kapitel 4 beschrieben ist, erstellt und sind rein theoretischer Natur.

Dabei ist in der Abbildung 5.1.1(a) ein Chromatogramm dargestellt, welches die zwei Komponenten A und B ohne Reaktivität auf der Trennsäule zeigt. In der Abbildung 5.1.1(b) ist dagegen das Chromatogramm für unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten für die unimolekulare Umwandlung von A nach B gezeigt, wenn die Komponente A einen kleineren Retentionsfaktor als die Komponente B aufweist. Für den umgekehrten Fall, dass die Komponente A einen größeren Retentionsfaktor im Vergleich zur Komponente B aufweist, werden dynamische Chromatogramme wie sie in Abbildung 5.1.1(c) dargestellt sind gemessen. Im Fall, dass beide Komponenten die gleichen Retentionsfaktoren haben, würde die Reaktion zwar trotzdem auf der Trennsäule stattfinden, jedoch würde sich durch die fehlende Auftrennung der Analyten kein Einfluss auf das Chromatogramm feststellen lassen. Bei sehr ähnlichen Retentionszeiten kommt zudem das Problem hinzu, zwischen der Peakform aufgrund eines asymmetrischen Peaks und der „Reaktionswanne“ auf der Trennsäule zu unterscheiden, welches nicht immer möglich ist. Deshalb ist ein ausreichender Peakabstand der Komponenten notwendig. Ohne kinetischen Prozess sollten die Signale basisliniengetreunt sein.

Aus den Chromatogrammen in Abbildung 5.1.1 lassen sich folgende markante Eigenschaften von dynamischen Chromatogrammen ableiten. Zum einen gilt für langsame Reaktionen, dass sich die Konzentration der abreagierenden Komponente nur marginal ändert, wodurch ein nahezu konstanter Zerfallsprozess beobachtbar ist, der sich in der typischen „Wannenform“ im Chromatogramm äußert. Bei höheren Austauschraten lässt sich deutlich der exponentielle Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeit beobachten, der die „Wannenform“ derart verändert, dass sie leicht mit Fronting bzw. Tailing eines Peaks verwechselt werden kann.

Zum anderen lässt sich zeigen, dass mit steigender Retentionszeit der zerfallenden Komponente

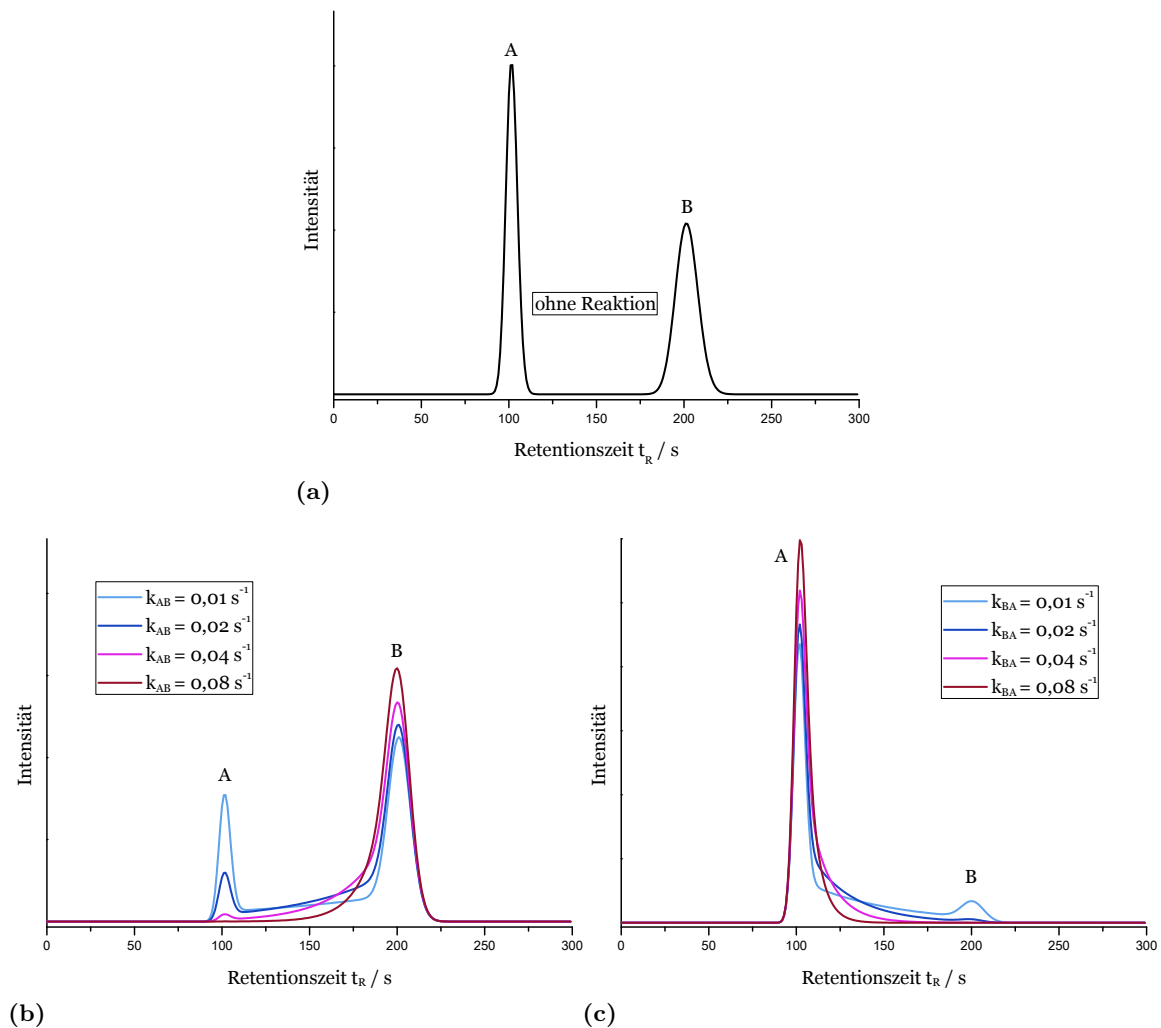


Abbildung 5.1.1: Chromatogramme von zwei Analyten gleicher Konzentration mit der Retentionszeit von 100 s A und 200 s B und einer Totzeit von 50 s. **(a)** Ohne kinetischen Prozess während der chromatographischen Trennung. **(b)** Mit unimolekularer Umwandlung von Komponente A in Komponente B. **(c)** Mit unimolekularer Reaktion der Komponente B zu Komponente A während der Trennung mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten.

mehr Zeit für den Zerfallsprozess zur Verfügung steht, sodass die zerfallende Komponente B in Abbildung 5.1.1(c) einen deutlich kleineren Peak im Chromatogramm aufzeigt, der die nicht umgewandelten Anteile repräsentiert, als die zerfallende Komponente A in der Abbildung 5.1.1(b).

Der dritte wichtige Punkt ist die Beobachtung, dass sich die Retentionszeit des Produktsignals, wenn sie über das Peakmaximum bestimmt wird, bei hohen Umwandlungsraten in Richtung Eduktpeak verschiebt. Das Peakmaximum ist somit bei dynamischen Chromatogrammen kein präziser Wert, um den Retentionsfaktor eines Analyten zu bestimmen. Ebenso kann keine Retentionszeit mehr für das Edukt bestimmt werden, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit so schnell ist, dass sich kein Peak des Edukts bestimmen lässt.

Ist beim Start der Chromatographie nur eine Komponente vorhanden und es bildet sich die jeweils andere bei gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten wie in Abbildung 5.1.1 aus, dann ergeben sich Chromatogramme, wie sie in der Abbildung 5.1.2 gezeigt sind.

Abbildung 5.1.2(a) zeigt Chromatogramme, bei denen die Komponente A mit einer Retentionszeit von 100 s unimolekular zu der Komponente B mit einer Retentionszeit von 200 s abreagiert für jeweils unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten. In der Abbildung 5.1.2(b), in der die Komponente B nach 1. Reaktionsordnung zu Komponente A reagiert, ist der inverse Fall für gleiche Reaktionsgeschwindigkeiten dargestellt.

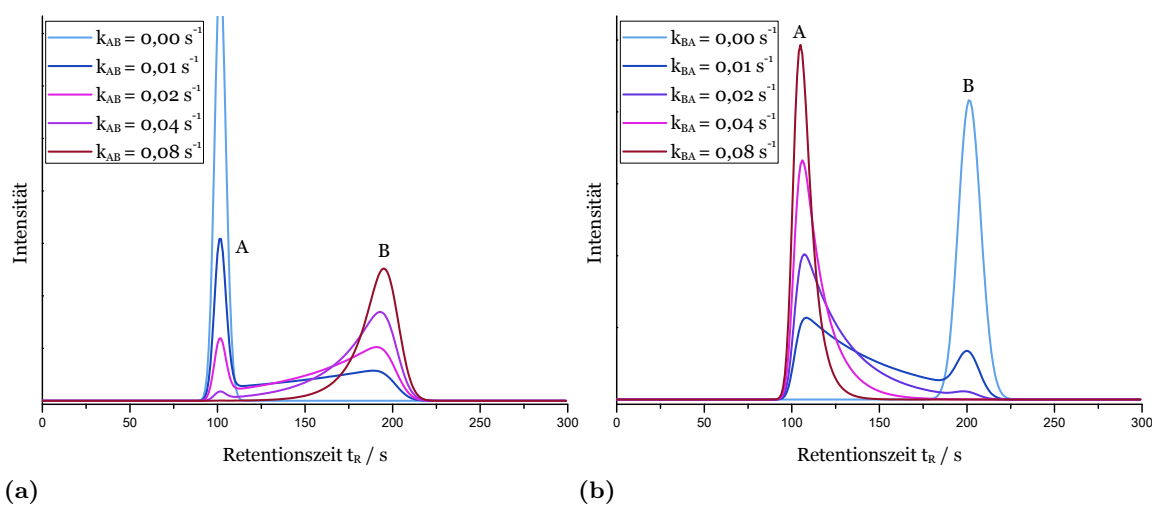


Abbildung 5.1.2: (a) Chromatogramm von einem Analyt A mit einer Retentionszeit von 100 s, der sich unimolekular in den Analyten (B) mit einer Retentionszeit von 200 s umwandelt. (b) Chromatogramm von einem Analyt B mit einer Retentionszeit von 200 s, der sich unimolekular in den Analyten (A) mit einer Retentionszeit von 100 s umwandelt. Jeweils berechnet mit einer Totzeit von 50 s und für unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten.

Auch in diesem Fall lässt sich feststellen, dass ein Edukt mit höherer Retentionszeit deutlich mehr Zerfall aufweist bei gleicher Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu einer Komponente mit geringerer Retentionszeit, da mehr Zeit für die Reaktion auf der Trennsäule gegeben ist. Außerdem ist deutlich zu erkennen, wie sich die „Wannenform“ insbesondere bei langsamen Umwandlungsreaktionen deutlich ausprägt und mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit ein steiler Anstieg, zur Komponente die gebildet wird, aufgrund der Abnahme der Eduktkonzentration und die dadurch bedingten Verringerung der Umsatzrate auftritt.

Wie schon beschrieben, ist die Zeit des Trennvorgangs auf der Trennsäule ausschlaggebend für den Stoffumsatz. Verändern sich die Retentionszeiten der Analyten A und B bei konstanter Reaktionsgeschwindigkeit, so verändert sich auch die beobachtete „Reaktionswanne“. In der Abbildung 5.1.3 (a) sind Chromatogramme gezeigt, bei denen die Retentionszeit des höher retardierten Analyten B, der zu Analyt A zerfällt, konstant gehalten wird, wodurch für alle Chromatogramme ein gleicher Stoffumsatz besteht. Die Retentionszeit des Zerfallsprodukts wird variiert und es zeigt sich, dass die Höhe der „Reaktionswanne“ größer wird, da die Fläche der „Reaktionswanne“ für alle Chromatogramme gleich ist.

In der Abbildung 5.1.3 (b) wird die Retentionszeit des Zerfallsproduktes A konstant gehalten und die Retentionszeit des zerfallenden Analyten B variiert. Auch bei diesen Chromatogrammen werden geringfügige Veränderungen in der Ausprägung der „Reaktionswanne“ erhalten, da sich in diesem Fall der Stoffumsatz von Analyt B zu Analyt A, durch die höhere Retentionszeit vergrößert, jedoch die Breite der „Reaktionswanne“ nicht im gleichen Maße ansteigt.

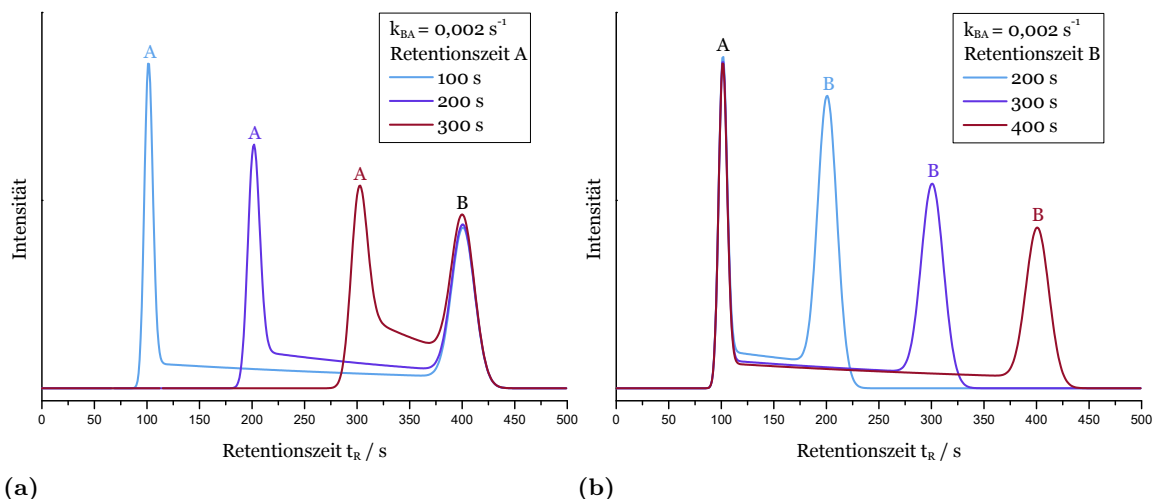


Abbildung 5.1.3: Theoretische Chromatogramme einer unimolekularen Umwandlung des Analyten B in Analyt A während der chromatographischen Trennung ($k_{BA} = 0,002 \text{ s}^{-1}$) bei verschiedenen Retentionszeiten der Analyten. (a) Konstante Retentionszeit des Analyten B von 400 s und eine Retentionszeit des Analyten A von 100, 200 und 300 s. (b) Konstante Retentionszeit des Analyten A von 100 s und eine Retentionszeit des Analyten B von 200, 300 und 400 s. (Totzeit 50 s; $A_{25\%}$ $A_{75\%}$)

Die Abbildung 5.1.4 zeigt theoretische Chromatogramme, bei denen der Analyt mit der kürzeren Retentionszeit (A) zu einem Analyten mit höherer Retentionszeit reagiert. In der Abbildung 5.1.4 (a) wird die Retentionszeit des Analyten A variiert, wodurch sich ein erhöhter Umsatz zum Analyt B ergibt, wie sich deutlich an der Peakfläche des Analyten A in den Chromatogrammen erkennen lässt.

Die Abbildung 5.1.4 (b) zeigt die Chromatogramme bei konstanter Retentionszeit des Analyten A und variablen Retentionszeiten des Reaktionsproduktes B. Da durch die konstante Retentionszeit des Analyten A ein konstanter Umsatz für die drei Chromatogramme gilt, weist die „Reaktionswanne“ in den Chromatogrammen die gleiche Fläche auf. Durch die veränderte Breite der „Reaktionswanne“ verändert sich auch die Signalintensität, wie es auch schon für die Abbildung 5.1.3 (a) beschrieben werden konnte.

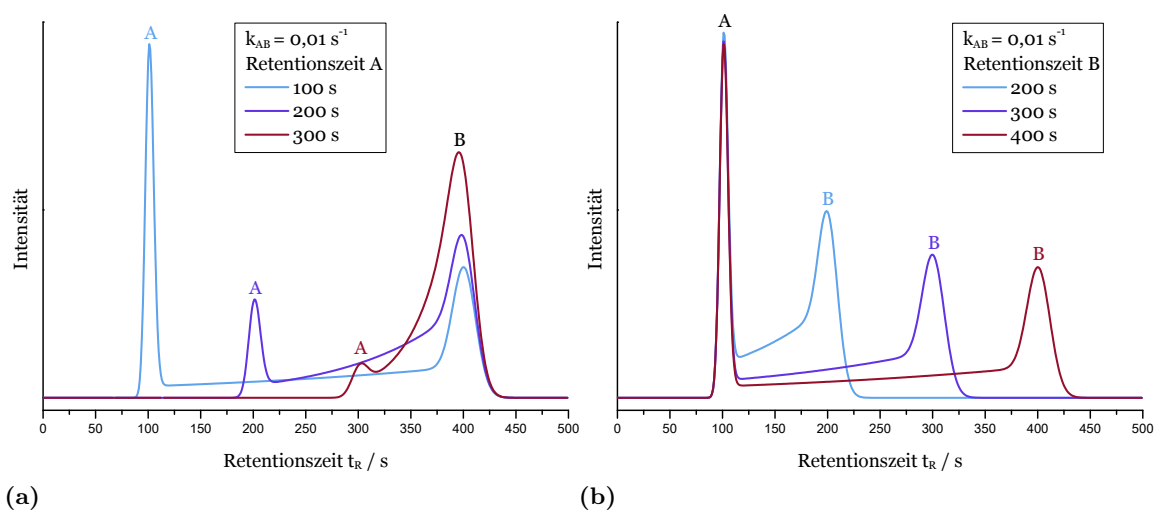


Abbildung 5.1.4: Theoretische Chromatogramme einer unimolekularen Umwandlung des Analyten A in Analyt B während der chromatographischen Trennung ($k_{AB} = 0,01 \text{ s}^{-1}$) bei verschiedenen Retentionszeiten der Analyten. (a) Konstante Retentionszeit des Analyten B von 400 s und eine Retentionszeit des Analyten A von 100, 200 und 300 s. (b) Konstante Retentionszeit des Analyten A von 100 s und eine Retentionszeit des Analyten B von 200, 300 und 400 s. (Totzeit 50 s; A_{75%} A_{25%})

5.1.2 Reversible unimolekulare Reaktion

Reversible unimolekulare Reaktionen stellen das häufigste kinetische System in der dynamischen Chromatographie dar. Diese Reaktionsform lässt sich mit der allgemeinen Gleichung 55 beschreiben. Enantiomerisierungsgleichgewichte unterliegen diesem Reaktionsschema und die Austauschgeschwindigkeit liegt häufig auf der Zeitskala der Chromatographie, wodurch mit der dynamischen Chromatographie eine Methode der Reaktionsgeschwindigkeiten zugänglich ist.^[117, 214–219]



Auch wenn diese dynamischen Systeme in der Chromatographie hinreichend bekannt und untersucht sind, wird an dieser Stelle auf die Auswirkung einer reversiblen unimolekularen Reaktion für ein Chromatogramm eingegangen.

Da eine auf der Trennsäule reagierte Komponente ebenfalls für die Rückreaktion als Edukt zu berücksichtigen ist, bildet sich für schnelle Austauschreaktionen ein einzelner Peak für die beiden an der Reaktion beteiligten Analyten aus. Dieses Verhalten ist in der Abbildung 5.1.5 beispielhaft für zwei Komponenten gezeigt. Die Komponente A hat eine Retentionszeit von 100 s und die Komponente B von 200 s. Beide Komponenten liegen vor der Trennung in gleicher Konzentration vor. Die Totzeit liegt bei 50 s und die gewählten kinetischen Konstanten für die Hin- und Rückreaktion sind jeweils gleich groß. Durch die schon in Abschnitt 5.1.1 für unimolekulare Reaktionen beschriebene Abhängigkeit des Umsatzes einer Komponente von der Retentionszeit bildet sich die mittlere Retentionszeit der beiden Komponenten nicht als

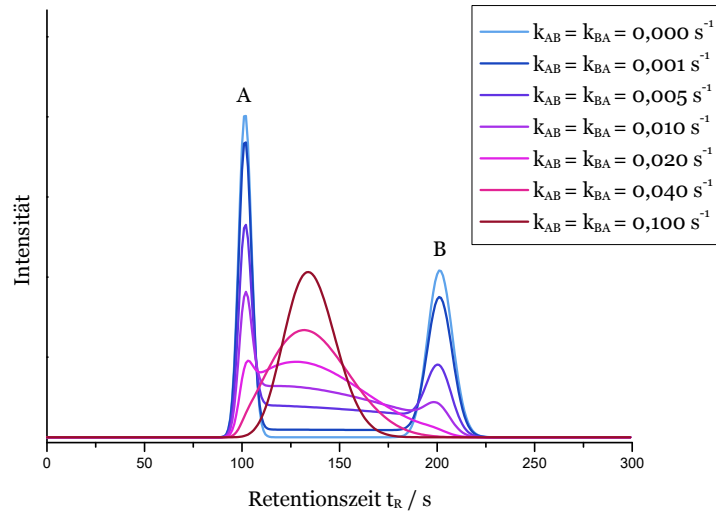


Abbildung 5.1.5: Chromatogramme für ein reaktives System nach Gleichung 55 mit einer Totzeit von 50 s und der Retentionszeit von 100 s für die Komponente A und 200 s für die Komponente B mit gleich großen Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion.

Mittelwert der einzelnen Retentionszeiten, sondern nach Gleichung 56 und 57 asymmetrisch in Abhängigkeit der kinetischen Konstanten und der Retentionszeit.

$$t_{R,Mittel} = \varphi \cdot t_{R,B} + (1 - \varphi) \cdot t_{R,A} \quad (56)$$

$$\text{mit } \varphi = \frac{\left(\frac{k_{AB} \cdot t_{R,A}}{k_{BA} \cdot t_{R,B}} \right)}{\left[1 + \left(\frac{k_{AB} \cdot t_{R,A}}{k_{BA} \cdot t_{R,B}} \right) \right]} \quad (57)$$

Liegen die Reaktionsgeschwindigkeiten und Retentionszeiten so, dass φ exakt 0,5 beträgt, so ergibt sich für die Komponente B mit doppelter Retentionszeit ($t_R = 200$ s) eine halb so große Geschwindigkeitskonstante wie für die Komponente A ($t_R = 100$ s) und die gemittelte Retentionszeit bei hohen Austauschraten entspricht dem Mittelwert der Einzelkomponenten ($t_{R,M} = 150$ s). Die so erhaltenen Chromatogramme für diesen Sachverhalt mit verschiedenen Austauschgeschwindigkeiten sind in der Abbildung 5.1.6 dargestellt. Für den Fall, dass durch einen schnellen Austausch nach Gleichung 55 im Chromatogramm wegen der schnellen Umwandlungsreaktion nur ein einzelnes Signal zu detektieren ist, liefert die bestimmte Peakbreite keine Information über die Trennleistung bzw. Bodenzahl der verwendeten Trennsäule, da das Signal aufgrund der Reaktion auf der Trennsäule verbreitert ist.

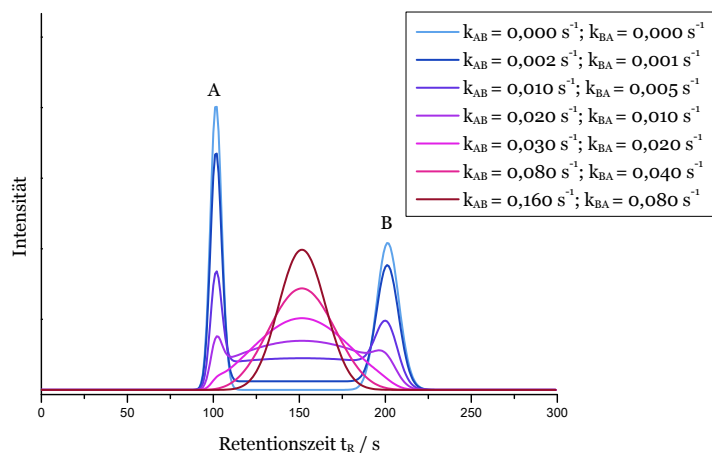


Abbildung 5.1.6: Chromatogramme für ein reaktives System nach Gleichung 55 mit einer Totzeit von 50 s und der Retentionszeit von 100 s für die Komponente A und 200 s für die Komponente B mit halb so großer Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von B nach A im Vergleich zur Reaktion A nach B.

5.1.3 Bimolekulare Reaktion von zwei Komponenten

Eine einzelne bimolekulare Reaktion während der chromatographischen Trennung nach Gleichung 58 ist nur theoretischer Natur, da für reale Proben die Reaktion auch schon im Probengefäß stattfinden kann. Wenn es jedoch möglich ist, die Reaktion auf der Trennsäule zu starten, durch z.B. ein katalytisches System an der stationären Phase, dann ist auch diese Form denkbar. Eine theoretische Betrachtung eines solchen kinetischen Systems im chromatographischen Prozess wurde schon in der Dissertation von BREMER kurz beschrieben.^[137] Häufig lassen sich ähnliche Systeme im chromatographischen Reaktor generieren, wenn die Komponenten A und B getrennt nacheinander injiziert werden.



Wichtig für diese Art von reaktiven Systemen ist, dass die beiden an der Reaktion beteiligten Edukte nur reagieren können, wenn sie räumlich nicht getrennt vorliegen. Durch eine mögliche chromatographische Aufspaltung der Edukte ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Konzentrationsprofils beider Komponenten unterschiedlich und die Reaktion kann am Anfang der Trennsäule aufgrund von fehlender Auftrennung noch stattfinden. Je weiter die Retention fortschreitet, desto weiter werden die Edukte voneinander getrennt und die bimolekulare Reaktion wird unterbunden bzw. zeigt weniger Umsatz durch die geringere Überlagerung der Konzentrationsprofile der reagierenden Edukte.

Die Abbildung 5.1.7 zeigt theoretische Chromatogramme für eine Reaktion 2. Ordnung der Komponente A und B mit den Retentionszeiten von 100 s bzw. 75 s, die zu der Komponente C mit einer Retentionszeit von 200 s reagieren - bei einer Totzeit von 50 s. Durch die unterschiedlichen Retentionszeiten der reagierenden Komponenten A und B kann nur zu Beginn der chromatographischen Trennung eine Reaktion stattfinden. Nachdem sich beide Konzentrationsprofile nicht mehr ausreichend überlappen, erfolgt keine Reaktion mehr. Aus

diesem Grund zeigt das Chromatogramm nur die am Anfang gebildete Komponente C, die wegen der exponentiellen Verringerung des Umsatzes mit der Zeit ein leichtes Fronting aufweist. Eine „Wannenform“ kann nicht detektiert werden, wie es für eine unimolekulare Reaktion zu erwarten ist.

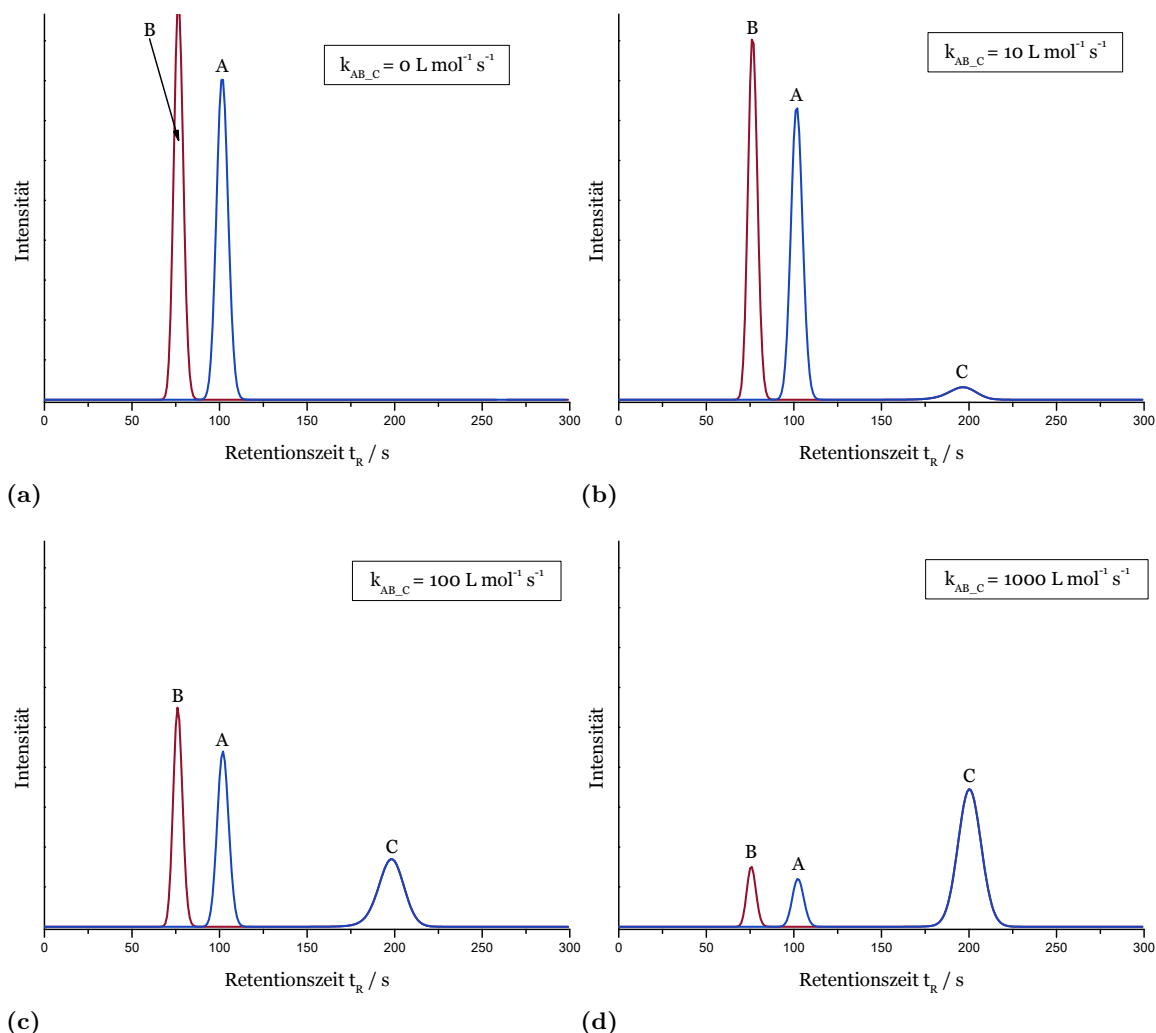


Abbildung 5.1.7: Theoretische Chromatogramme einer Reaktion 2. Ordnung während der chromatographischen Trennung von Komponente A mit 100s Retentionszeit und Komponente B mit 75s Retentionszeit zu Komponente C mit einer Retentionszeit von 200s (vgl. Gleichung 58) für verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten (a) 0, (b) 10, (c) 100 und (d) 1000 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Totzeit beträgt 50s und die Konzentration der injizierten Komponenten A und B beträgt jeweils 1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die Komponente C wird nicht injiziert.

Wird in der Simulation die Retentionszeit der Komponente B im Verhältnis zur Komponente A variiert, so ändert sich die Zeit, in der die Reaktion stattfinden kann, da bei ähnlichen Retentionszeiten über einen längeren Zeitraum das Konzentrationsprofil der reagierenden Komponenten überlappt und die bimolekulare Reaktion möglich ist.

Deutlicher sichtbar wird diese Erkenntnis in der Abbildung 5.1.8, in der die Retentionszeit des Reaktanten B von 80s bis 100s variiert wird. Die Retentionszeiten der anderen Komponenten werden dabei konstant gehalten. Durch die Peakbreite und Annäherungen der Retentionszeiten

der Komponenten A und B und somit besserer Überlappung des Konzentrationsprofils auf der Trennsäule, bildet sich im Chromatogramm wieder eine „Wannenform“ zwischen den Edukten und den Produkten im Chromatogramm aus.

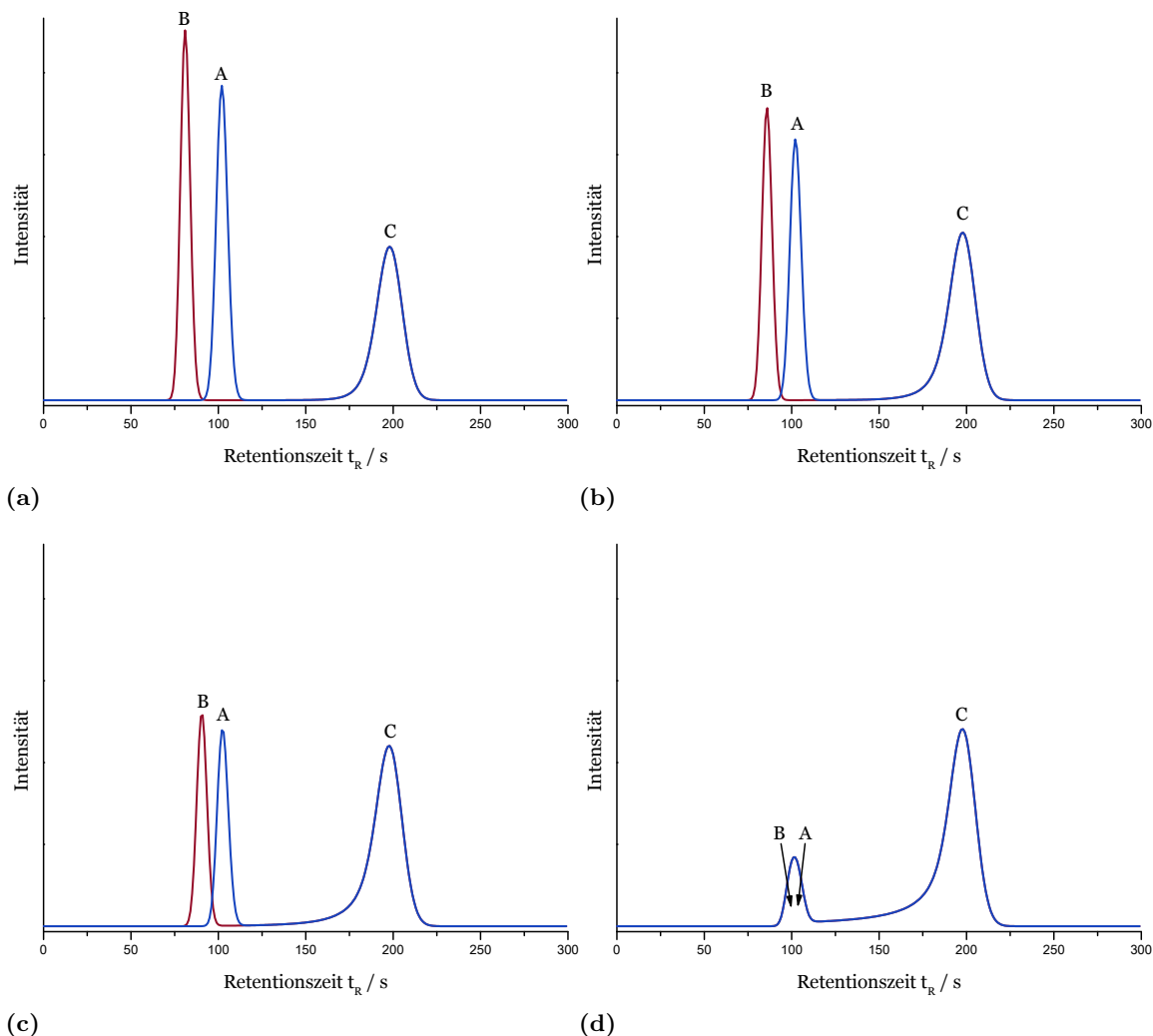


Abbildung 5.1.8: Theoretische Chromatogramme einer Reaktion 2. Ordnung während der chromatographischen Trennung von Komponente A mit 100 s Retentionszeit und Komponente B mit einer Retentionszeit von (a) 80 s, (b) 85 s, (c) 90 s und (d) 100 s zu Komponente C mit einer Retentionszeit von 200 s (vgl. Gleichung 58) für eine Reaktionsgeschwindigkeit von $100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Totzeit beträgt 50 s und die Konzentration der injizierten Komponenten A und B beträgt jeweils $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die Komponente C wird nicht injiziert.

Im Allgemeinen gestaltet sich die Simulation solcher Reaktionen 2. Ordnung als schwierig, da das genaue Konzentrationsprofil auf der Trennsäule benötigt wird. Üblicherweise lässt sich aber nur die Peakbreite im Chromatogramm bestimmen, die sich aus Verbreiterungen durch Prozesse vor der Trennsäule, der chromatographischen Trennung selbst, Prozesse nach der Trennsäule und Peakverbreiterungen durch das Detektorsystem zusammensetzt. Eine Messung des Konzentrationsprofils, wie es initial auf der Trennsäule besteht, ist nicht direkt möglich, wodurch hypothetische Annahmen darüber für die Simulation getroffen werden müssen.

5.1.4 Bimolekulare Reaktion einer Komponente

Bei Auftreten einer bimolekularen Reaktion nach Gleichung 59, in der nur zwei Analyten mit unterschiedlichen Retentionszeiten auftreten, lässt sich ein ähnliches Erscheinungsbild im Chromatogramm wie bei einer Reaktion 1. Ordnung feststellen. Jedoch mit dem Unterschied, dass, aufgrund des anderen zugrundeliegenden Geschwindigkeit-Zeit-Gesetzes (Gleichung 60), ein steilerer Kurvenverlauf der „Reaktionswanne“ zu erwarten ist.



$$[A]_t = \frac{[A]_0}{(1 + 2 \cdot k_2 \cdot [A]_0 \cdot t)} \quad (60)$$

Die Chromatogramme zeigen sich ähnlich zu den Beispielchromatogrammen aus Abbildung 5.1.8(d) mit dem Unterschied, dass die Komponente B nun auch gleich der Komponente A ist und somit das messbare Signal für die Komponente A größer ausfällt und die Umwandlungskinetik einem anderem Geschwindigkeit-Zeit-Gesetz unterliegt.

In der Abbildung 5.1.9 sind beispielhaft vier Chromatogramme gezeigt, die für den beschriebenen kinetischen Prozess zu erwarten sind. Zum einen mit der Komponenten A, die eine längere Retentionszeit im Vergleich zum Reaktionsprodukt (Komponente B) aufweist und zum anderen, wo die Komponente A eine kürzere Retentionszeit im Vergleich zu Komponente B zeigt. Für beide Relationen der Retentionszeiten wurden zwei unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten von 10 bzw. 100 L·mol⁻¹·s⁻¹ simuliert.

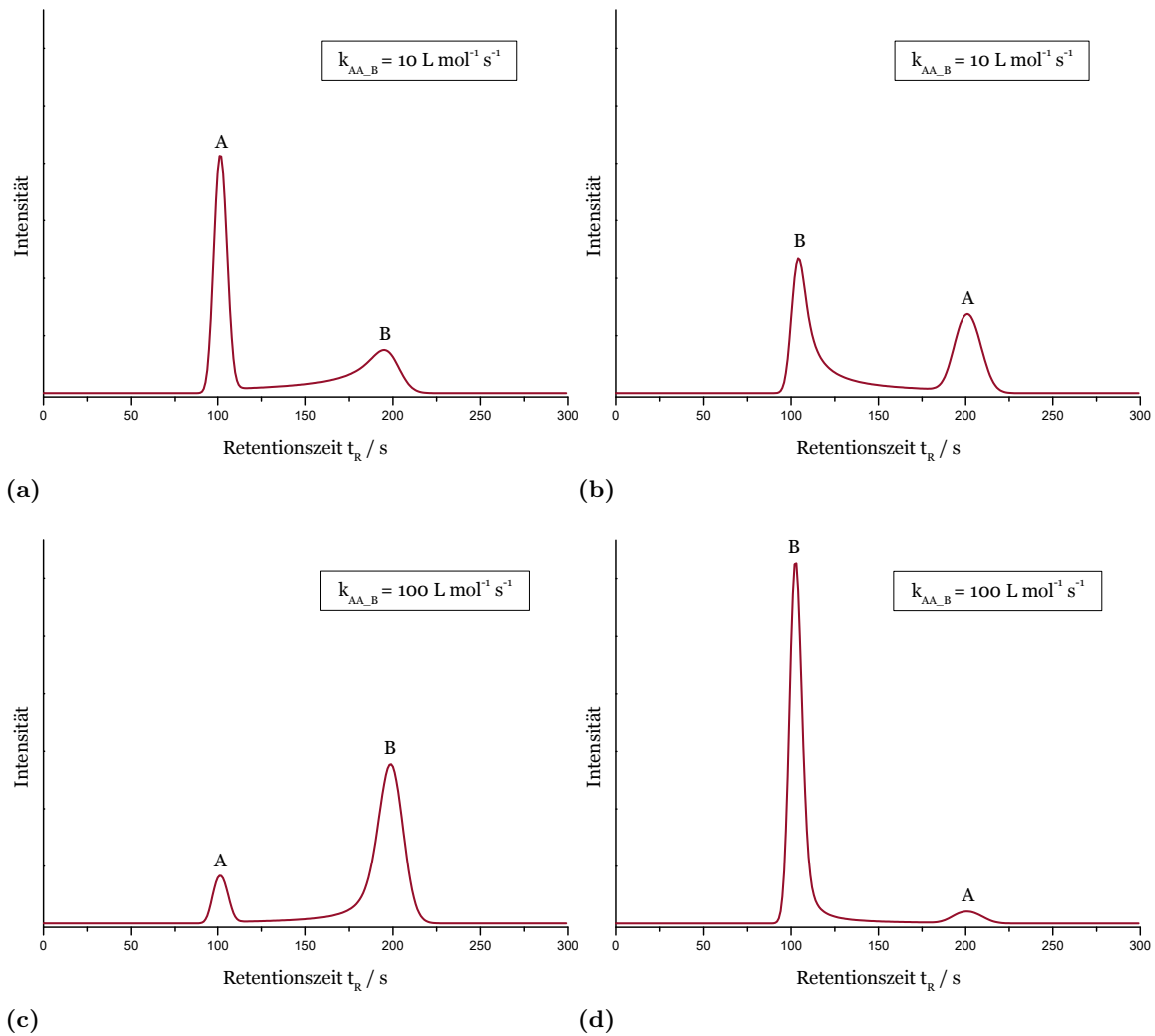


Abbildung 5.1.9: Theoretische Chromatogramme einer Reaktion 2. Ordnung von Komponente A während der chromatographischen Trennung zur Komponente B. **(a)** 100 s Retentionszeit für Komponente A und 200 s für Komponente B sowie einer Geschwindigkeitskonstanten von $10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. **(b)** 200 s Retentionszeit für Komponente A und 100 s für Komponente B sowie einer Geschwindigkeitskonstanten von $10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. **(c)** 100 s Retentionszeit für Komponente A und 200 s für Komponente B sowie einer Geschwindigkeitskonstanten von $100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. **(d)** 200 s Retentionszeit für Komponente A und 100 s für Komponente B sowie einer Geschwindigkeitskonstanten von $100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Totzeit beträgt 50 s und die Konzentration der injizierten Komponenten A und B beträgt jeweils $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die Komponente C wird nicht injiziert.

5.1.5 Bimolekulare Bildungs- und unimolekulare Zerfallsreaktion

Die Bildung von Komplexen und Dimeren während der Trennung kann zu bimolekularen Reaktionen und einem dynamischen Chromatogramm führen. In einigen Fällen liegt jedoch ein Reaktionspartner im Eluent vor, wie z.B. Wasser, wodurch ein Reaktionspartner in quasi-konstanter Konzentration beteiligt ist und die Beobachtung einer pseudo-unimolekularen Reaktion gleicht. Die Beobachtung und Auswirkung einer unimolekularen Reaktion in der Chromatographie wurde in Abschnitt 5.1.1 ausführlich beschrieben und an dieser Stelle wird darauf nicht mehr im Detail eingegangen.



Tritt eine bimolekulare Bildungsreaktion und ein unimolekularer Zerfall nach Gleichung 61 gekoppelt auf, so ergibt sich nicht ein additives Chromatogramm aus einer unimolekularen Reaktion, wie es in Abschnitt 5.1.1 gezeigt ist, und einer bimolekularen Reaktion, wie sie in Abschnitt 5.1.3 erörtert worden ist, sondern ein komplexes Chromatogramm bedingt durch die Kopplung der beiden Reaktionen.

Für diesen Reaktionstyp sind aufgrund der drei beteiligten Komponenten verschiedene Szenarien für unterschiedliche Verhältnisse der Retentionszeiten zueinander vorstellbar. In der Abbildung 5.1.10 ist der Fall gezeigt, dass die Komponente A die kürzeste Retentionszeit, Komponente C die längste und Komponente B eine mittlere Retentionszeit aufweist.

Wichtig für das Stattfinden der bimolekularen Reaktion ist das Vorhandensein von Komponente A und B an gleicher Stelle auf der Trennsäule. Durch die unimolekulare Reaktion von Komponente C entsteht die Komponente A und B auf der Trennsäule. Diese Anteile werden durch den chromatographischen Prozess getrennt, wodurch nur eine langsame bimolekulare Rückreaktion zu Komponente C ermöglicht ist.

Es lässt sich erkennen, dass die „Wanne“ im Chromatogramm, die durch den Zerfall der Komponente C entsteht, durch die Rückreaktion mit dem Reaktanten B in zwei Abschnitte geteilt wird. Alles, was vor der Komponente B eluiert, hat keine Möglichkeit mehr in einer Reaktion umgewandelt zu werden, da der Reaktionspartner nicht vorhanden ist. Dies trifft nur auf Teile der Komponenten A zu. Dagegen läuft die durch den Zerfall von Komponente C entstandene Komponente A durch die geringere Retention auf der Trennsäule an der Komponente B vorbei, wodurch die Rückreaktion für Teile von Komponente A zu C stattfindet und sich eine weitere „Wannenform“ zwischen dem Peak B und C ausbildet. Dieser Effekt ist im gleichen Maße abhängig von der Konzentration (nicht gezeigt) und von der Geschwindigkeitskonstanten für die bimolekulare Bildung von Komponente C, wie sie in Abbildung 5.1.10 variiert wird.

Neben den Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen und dem Anteil der Komponenten A und B, welche die Bildungsgeschwindigkeit von Komponente C bestimmen, ist die Retentionszeit der Komponente A und B zueinander ein wichtiger Parameter, der die bimolekulare Reaktion auf der Trennsäule regelt. Die Abbildung 5.1.10(d) mit der Geschwindigkeitskonstanten von $100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. $0,006 \text{ s}^{-1}$ zeigt einen mittleren Einfluss der reaktiven Prozesse auf das erhaltende Chromatogramm, sodass sich diese Reaktionsgeschwin-

digkeit eignet, um die Auswirkungen von unterschiedlichen Retentionszeiten der Komponente B auf das Chromatogramm zu erörtern. Die Abbildung 5.1.11 stellt die theoretischen Chromatogramme, die in einem solchen Fall zu erwarten sind, dar. Für Retentionszeiten der Komponente B außerhalb des Bereichs der Komponenten A und C ergibt sich kein Einfluss auf die „Reaktionswanne“, da dabei keine lokale Erhöhung der bimolekularen Reaktion durch hohe Eduktkonzentrationen vorliegt.

Für die Lage der Reaktionspartner zueinander, welche wichtig für das Stattfinden der bimolekularen Reaktion ist, ist neben der Retentionszeit auch die Peakbreite der reagierenden Komponenten zueinander wichtig. Schmale Peaks in der Chromatographie vereinen vergleichsweise viel Stoffmenge in einem Volumen, woraus eine höhere Konzentration des Stoffes auf der Trennsäule gegeben ist. Dies beeinflusst damit auch das beobachtbare Chromatogramm. Variationen der Peakbreite der Komponente B im Verhältnis zur Peakbreite des Reaktionspartners A bei gleicher Retentionszeit von A und B sind in der Abbildung 5.1.12 dargestellt. Als wichtige Beobachtung aus diesen Simulationen lässt sich ableiten, dass an den Stellen wo ein Reaktant eine hohe Konzentration aufweist, eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit vorliegt, die das Aussehen des breiteren Peaks in der Form beeinflusst, sodass dieser mit zwei Peakmaxima detektiert wird. Es handelt sich um einen Pseudo-Doppelpeak, der durch die stattfindende bimolekulare Reaktion ausgelöst wird. Solche Pseudo-Doppelpeaks in Chromatogrammen werden häufig mit inhomogenen Packungen der Trennsäule oder einer matrixbedingten Unterdrückung des Detektorsignals in Verbindung gebracht, was bei diesem dynamischen Chromatogramm nicht der Fall ist.^[220, 221]

Neben dem Effekt der hauptsächlich auf die erhöhte lokale Konzentration zurückgeführt werden kann, bieten breitere Peaks mehr Volumen auf der chromatographischen Trennsäule in denen die Bedingungen für die bimolekulare Reaktion gegeben sind. Dies spielt dann eine Rolle, wenn die Retentionszeiten der beiden reagierenden Komponenten nicht identisch sind. Durch breite Peaks folgt daraus eine zeitlich längere Überlappung, wodurch die Reaktion länger möglich ist, wogegen schmale Peaks schneller voneinander getrennt werden und die bimolekulare Reaktion frühzeitig unterbunden wird.

Neben der Peakbreite ist auch die absolute Konzentration des Reaktionspartners in der Probenschleife entscheidend für die Geschwindigkeit der Reaktion. Auf das Chromatogramm hat das die gleichen Auswirkungen wie veränderte bimolekulare Reaktionsgeschwindigkeiten, die schon in Abbildung 5.1.10 gezeigt wurden. Aus diesem Grund wird auf die explizite Darstellung dieser Variation verzichtet.

Wenn die Retentionszeiten der Komponenten A und C vertauscht werden, dann „spiegeln“ sich die erhaltenen Chromatogramme im Vergleich zu den gezeigten Chromatogrammen in Abbildung 5.1.10, sodass die theoretischen Chromatogramme in Abbildung 5.1.13 entstehen. Die erhöhte „Reaktionswanne“ wird dadurch zu kürzeren Retentionszeiten verschoben.

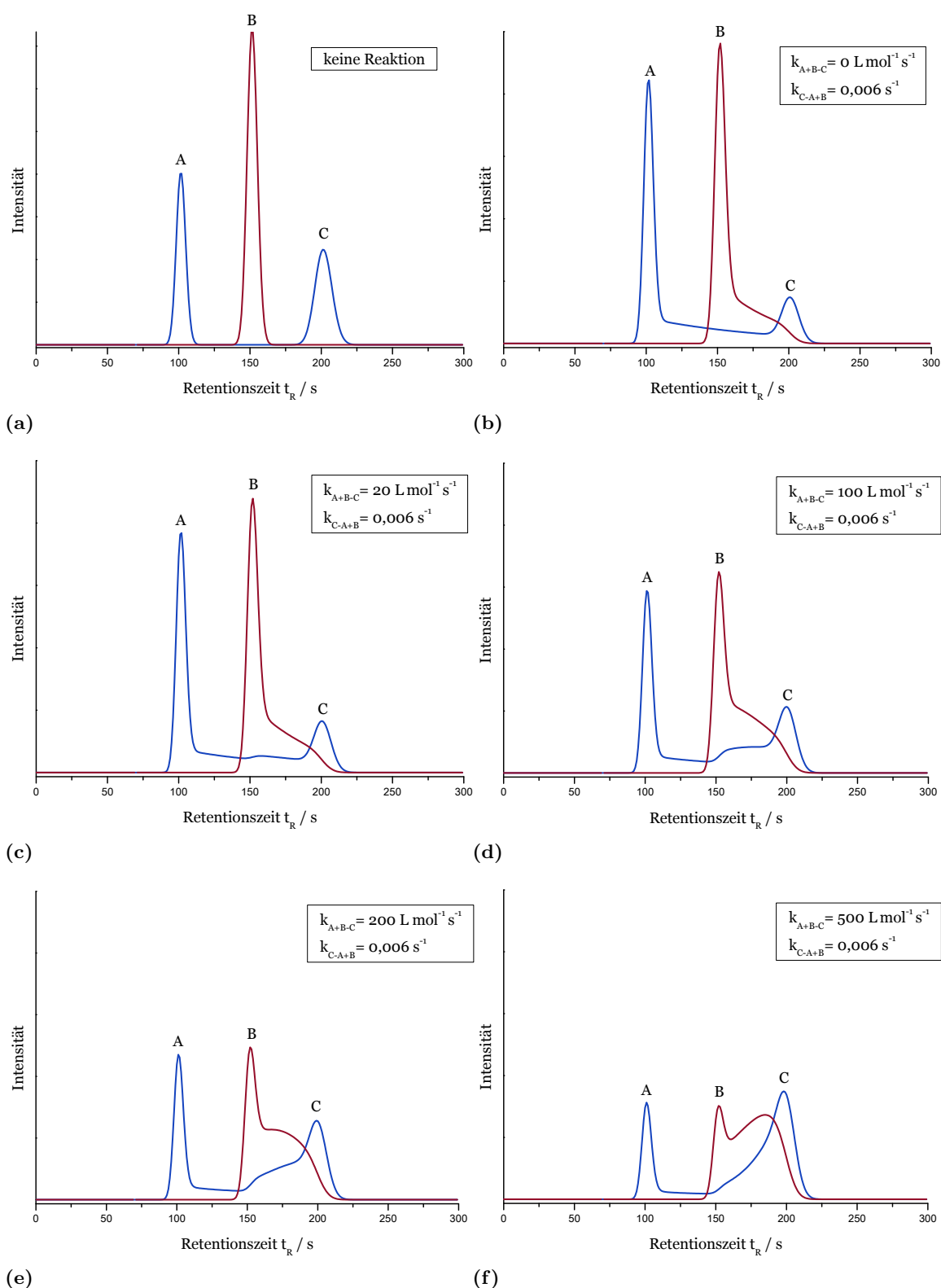


Abbildung 5.1.10: Theoretische Chromatogramme der Reaktion nach Gleichung 61 während der chromatographischen Trennung für eine Retentionszeit von Komponente A, B und C von 100, 150, 200 s. (a) Ohne Reaktion. (b) mit unimolekularer Reaktion von C zu A und B. (c)-(f) Verschiedene bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von A und B zu C. Die Totzeit beträgt 50 s und die Konzentration der injizierten Komponenten A und C beträgt jeweils $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ und die Konzentration von Komponente B beträgt 1 mmol L^{-1} .

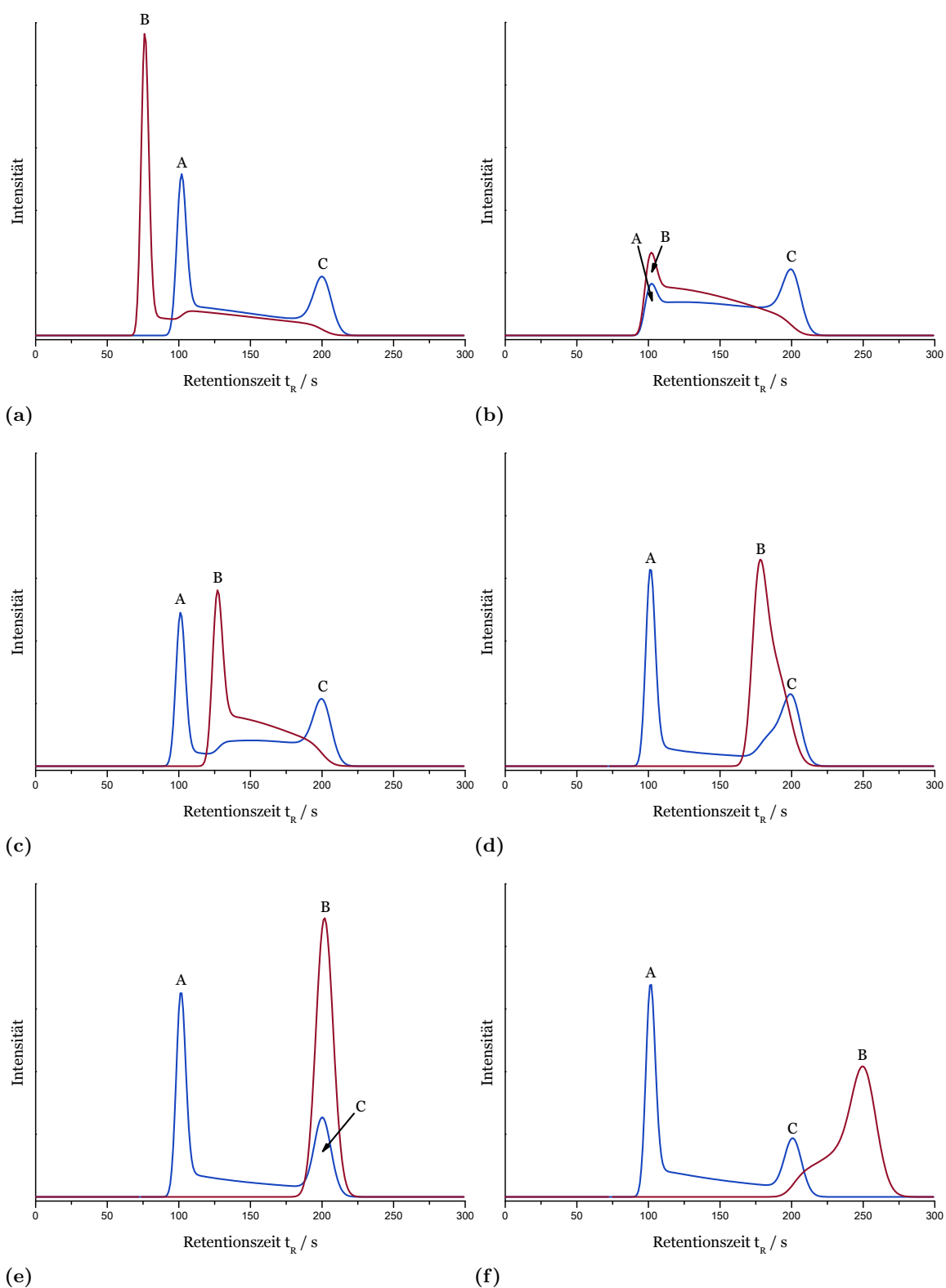


Abbildung 5.1.11: Theoretische Chromatogramme der Reaktion nach Gleichung 61 während der chromatographischen Trennung für eine Retentionszeit von Komponente A und C von 100 bzw. 200 s und unterschiedliche Retentionszeiten für B von (a) 75 s, (b) 100 s, (c) 125 s, (d) 175 s, (e) 200 s und (f) 250 s. Die Totzeit der Simulationen beträgt 50 s und die Konzentration der injizierten Stoffe A und C beträgt jeweils $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ und 1 mmol L^{-1} für Stoff B. Die simulierte Reaktionsgeschwindigkeit beträgt $0,006 \text{ s}^{-1}$ für den Zerfall von Komponente C in A und B und $100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für die Bildung von C aus den Komponenten A und B.

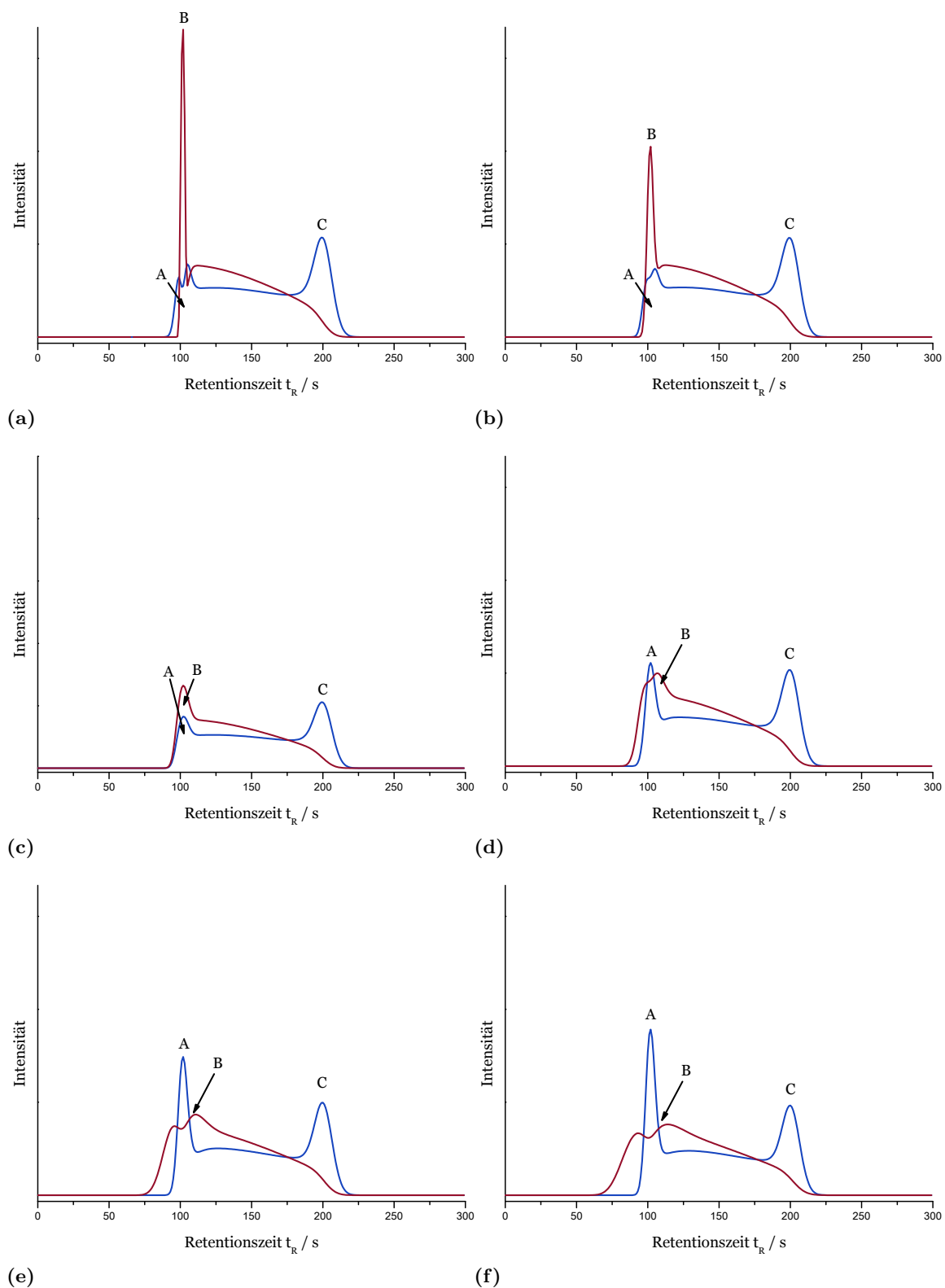


Abbildung 5.1.12: Theoretische Chromatogramme der Reaktion nach Gleichung 61 während der chromatographischen Trennung für eine Retentionszeit der Komponenten A, B und C von 100, 100 und 200 s. Der Simulationsparameter für die Peakbreite von A beträgt 5 und der Parameter für B variiert von schmal zu breit mit (a) 9,5; (b) 7,5; (c) 5,0; (d) 2,5; (e) 1,0 und (f) 0,5. Die Totzeit der Simulationen beträgt 50 s und die Konzentration der Stoffe A und C beträgt jeweils $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ für B. Die Reaktionsgeschwindigkeit (C zu A + B) beträgt $0,006 \text{ s}^{-1}$ und $100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für die bimolekulare Rückreaktion (A + B zu C).

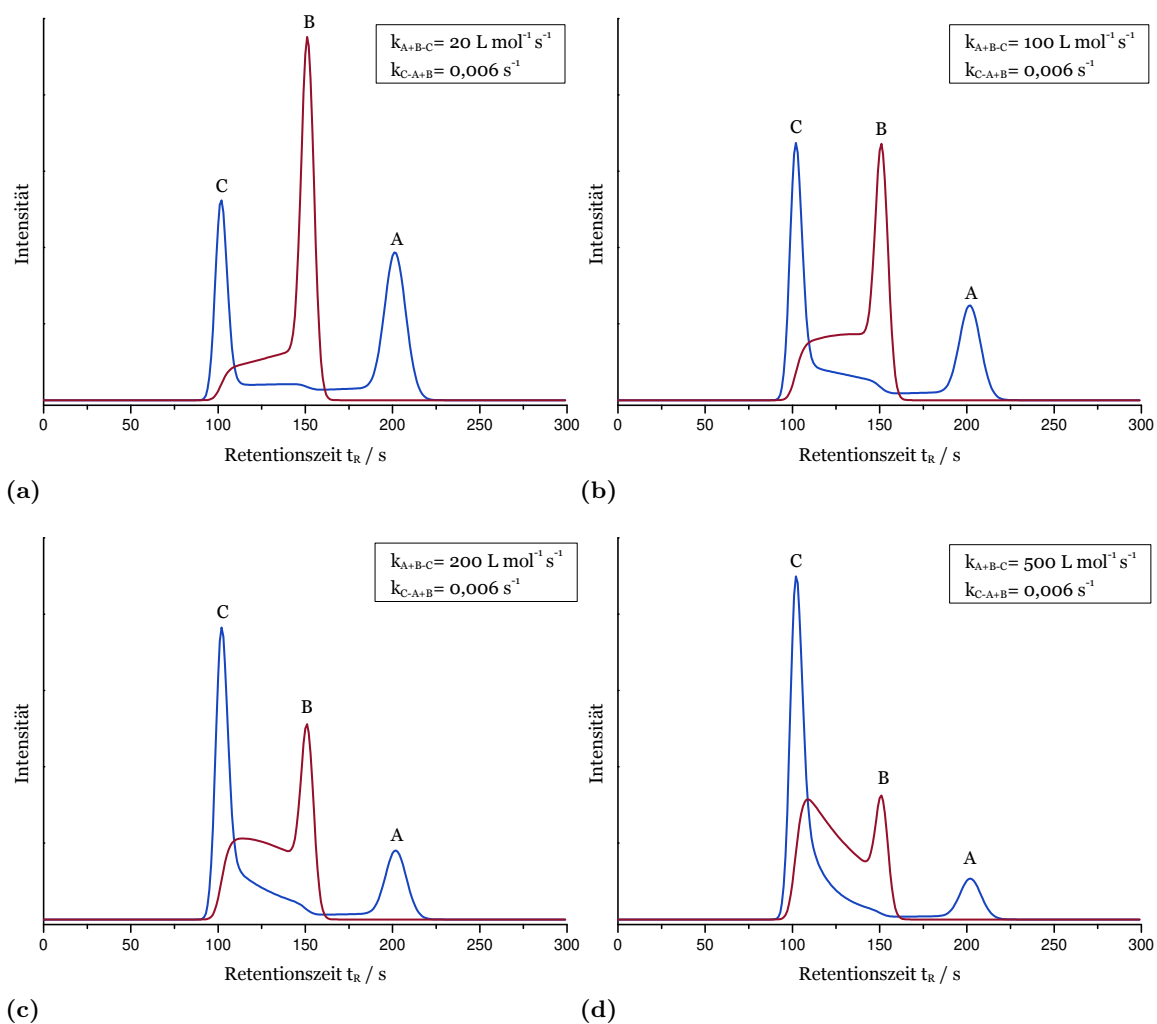


Abbildung 5.1.13: Theoretische Chromatogramme der Reaktion nach Gleichung 61 während der chromatographischen Trennung für eine Retentionszeit von Komponente A, B und C von 200, 150, 100 s. Mit konstanter unimolekularer Reaktionsgeschwindigkeit von C zu A und B und verschiedenen bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von A und B zu C. Die Totzeit beträgt 50 s und die Konzentration der injizierten Komponenten A und C beträgt jeweils $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ und die Konzentration von Komponente B beträgt 1 mmol L^{-1} .

Die Untersuchungen zu diesem reaktiven System zeigen, wie sich in Abhängigkeit der chromatographischen Parameter, wie Retentionszeit, Peakbreite und Reaktionsgeschwindigkeit, das Aussehen der resultierenden dynamischen Chromatogramme deutlich unterscheiden können. Zusätzlich können unterschiedliche Sensitivitäten für die Analyten in experimentellen Daten die Identifizierung einer solchen Reaktivität in dynamischen Chromatogrammen erschweren.

5.1.6 Aufeinanderfolgende unimolekulare Reaktionen

Treten aufeinanderfolgende Reaktionen 1. Ordnung während der Trennung auf, so haben diese verknüpften Reaktionen einen Einfluss auf die „Wannenform“ zwischen den an der Reaktion beteiligten Peaks im Chromatogramm. Anstelle der für eine Reaktion 1. Ordnung üblichen Exponentialfunktion, die der „Reaktionswanne“ zugrunde liegt, ist bei einer gekoppelten Reaktion nach Gleichung 62 die Konzentration der Komponente B als Edukt für die Reaktion zu C abhängig von der Konzentration der Komponente A und deren Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umwandlung zu Komponente B. Durch diesen Zusammenhang lässt sich eine leichte Wölbung der „Wannenform“ zwischen der Komponente B und C im Chromatogramm feststellen. Dies gilt, wenn die Komponente B zu Beginn der Auftrennung in geringen Mengen vorliegt und dadurch wenig der Komponente C gebildet wird. Durch die Reaktion von A zu B vergrößert sich die Eduktmenge für die Reaktion zu C und es wird mehr von Komponente C gebildet. Wenn die Komponente A größtenteils abgereagert ist, verringert sich dadurch wieder die Bildung der Komponente C.



Die Abbildung 5.1.14 zeigt die theoretische Auswirkung von unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilreaktionen auf die „Wannenform“ zwischen den einzelnen Signalen im Chromatogramm für den Fall der aufeinanderfolgenden Elution der Komponenten A, B und C.

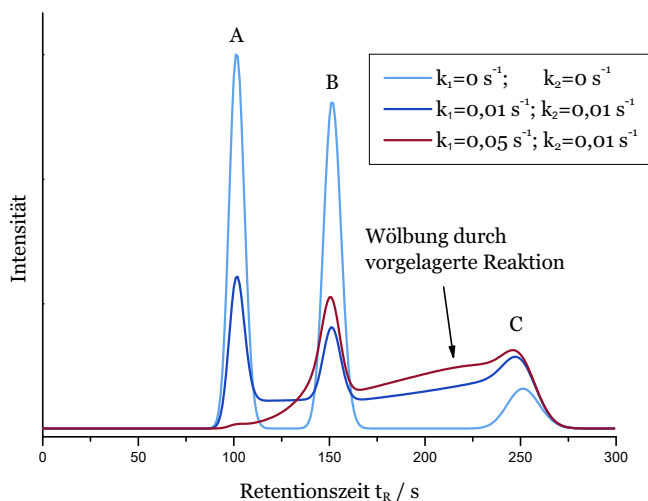


Abbildung 5.1.14: Chromatogramme für ein reaktives System nach Gleichung 62 mit einer Totzeit von 50 s und den Retentionszeiten der Komponenten A: 100 s, B: 150 s und C: 250 s mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten für die beiden Folgereaktionen bei einem Startkonzentrationsverhältnis der Komponenten A:B:C von 0,45:0,45:0,1.

Liegt eine andere Elutionsreihenfolge der Komponenten vor, wie in der Abbildung 5.1.15 gezeigt, so verschiebt sich die Wölbung der „Wannenform“ entsprechend der Änderung der Retentionszeiten der Komponenten. Auch in diesem Fall lässt sich erkennen, dass mit steigender Retentionszeit die Reaktionszeit ansteigt, wodurch ein höherer Zerfall in der Summe

der Komponente B verzeichnet wird, im Vergleich zu niedrigeren Retentionszeiten, wie sie die Chromatogramme in Abbildung 5.1.14 aufweisen.

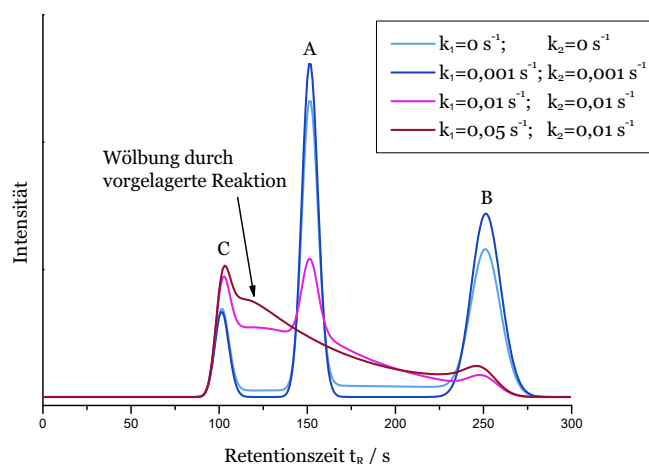
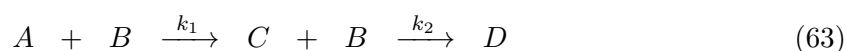


Abbildung 5.1.15: Chromatogramme für ein reaktives System nach Gleichung 62 mit einer Totzeit von 50 s und den Retentionszeiten der Komponenten A: 150 s, B: 250 s und C: 100 s mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten für die beiden Folgereaktionen bei einem Startkonzentrationsverhältnis der Komponenten A:B:C von 0,45:0,45:0,1.

5.1.7 Aufeinanderfolgende bimolekulare Reaktionen

Aufeinanderfolgende bimolekulare Reaktionen nach Gleichung 63 während der Chromatographie zeigen keinen großen Einfluss auf das Chromatogramm im Vergleich zu einer einzigen bimolekularen Reaktion, da das für beide Reaktionen nötige Edukt B sich nur an einer Position auf der Trennsäule befindet. Daraus resultiert, vorausgesetzt die Komponenten A und C weisen verschiedene Retentionszeiten auf, dass nur diejenige Reaktion stattfinden kann, für die eine ausreichende Überlappung der Edukte gegeben ist. Dies trifft oft nur auf eine Reaktion zu.



Für den Sonderfall, dass die Komponenten A und C koeluieren, zeigen auch diese gekoppelten Reaktionen einen ähnlichen Einfluss, wie sie auch für aufeinanderfolgende unimolekulare Reaktionen zu erwarten sind.

5.1.8 Konkurrierende parallele Reaktionen

Für parallel ablaufende Reaktionen nach 1. Reaktionsordnung ergeben sich ähnliche Chromatogramme, wie sie schon für unimolekulare Reaktionen bekannt sind. Durch die konkurrierenden Reaktionen ergibt sich jedoch eine schnellere Umwandlung des Edukts (A), wodurch die „Wannenform“ einen steileren Anstieg im Vergleich zu einer einzelnen unimolekularen Reaktion aufzeigt.



Für gleiche Reaktionsgeschwindigkeiten beider Reaktionen ergeben sich Chromatogramme, wie sie in der Abbildung 5.1.16 dargestellt sind. Exemplarisch sind die Auswirkungen von zwei verschiedenen idealisierten Retentionsreihenfolgen der drei Komponenten simuliert. Diese sind vergleichbar mit den in Abschnitt 5.1.4 beschriebenen bimolekularen Reaktionen einer Komponente, da auch bei dieser Reaktion ein höherer Umsatz des Edukts erfolgt.

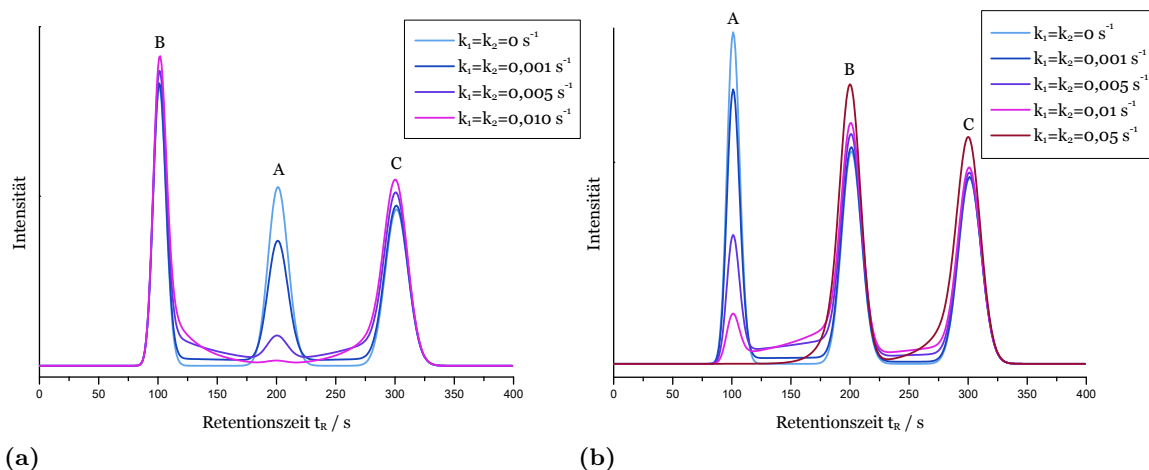


Abbildung 5.1.16: Chromatogramme für ein reaktives System nach Gleichung 64 mit einer Totzeit von 50 s und den Retentionszeiten der Komponenten **(a)** A: 200 s, B: 100 s, C: 300 s; **(b)** A: 100 s, B: 200 s, C: 300 s mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten für die beiden parallelen Reaktionen ($k_1 = k_2$) bei einem Startkonzentrationsverhältnis der Komponenten A:B:C von 1:1:1.

Werden jedoch unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten für die beiden konkurrierenden Reaktionen angenommen so ergibt sich ein anderes Bild, da die Reaktion durch das Edukt A limitiert ist. Die Abbildung 5.1.17 zeigt verschiedene theoretische Chromatogramme für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten der beiden konkurrierenden Reaktionen.

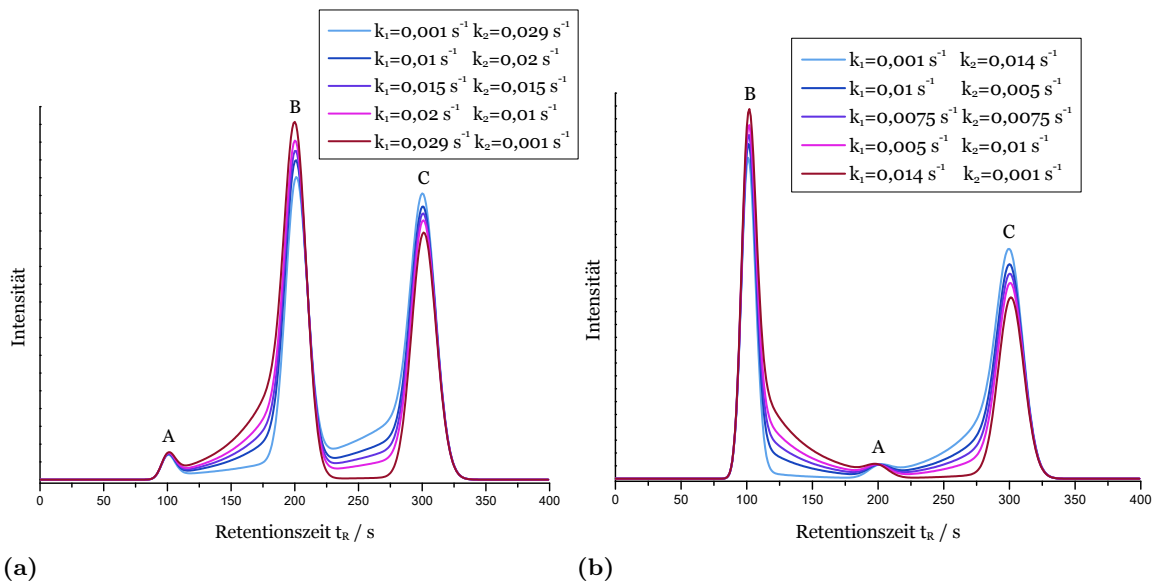


Abbildung 5.1.17: Chromatogramme für ein reaktives System nach Gleichung 64 mit einer Totzeit von 50 s und den Retentionszeiten der Komponenten **(a)** A: 200 s, B: 100 s, C: 300 s; **(b)** A: 100 s, B: 200 s, C: 300 s mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten für die beiden parallelen Reaktionen ($k_1 \neq k_2$) bei einem Startkonzentrationsverhältnis der Komponenten A:B:C von 1:1:1.

5.1.9 Pseudo-unimolekulare Reaktion durch Zugabe eines Reaktanten zum Eluenten

Enthält der Eluent ein Edukt einer bimolekularen Reaktion, so kann das reaktive System für die Simulation auf eine pseudo-unimolekulare Reaktion vereinfacht werden, solange die Konzentration des im Eluenten enthaltenen Reaktanten als konstant angesehen werden kann. Dies ist der Fall, wenn der Reaktant zum einen im Eluenten in viel höherer Konzentration vorliegt als der über die Probenschleife injizierte Reaktionspartner. Zum anderen kann auch eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit diese Bedingung erfüllen.



Die Abbildung 5.1.18 zeigt die theoretischen Chromatogramme, die erhalten werden, wenn eine bimolekulare Reaktion während der chromatographischen Trennung stattfindet und die Komponente B nur im Eluenten vorhanden ist. Die Variation der Reaktionsgeschwindigkeit der Chromatogramme wurde so durchgeführt, dass unter der Annahme, dass durch die Reaktion der Reaktant B nicht verbraucht wird, gleiche Umsatzraten von $0,01 \text{ s}^{-1}$ für die Bildung von C gewahrt sind.

Die Unterschiede in den Chromatogrammen rühren daher, dass bei kleinen Konzentrationen des Reaktanten B im Eluenten dieser fast vollständig durch die Reaktion aufgebraucht wird und somit die Reaktion zum Erliegen kommt, wodurch eine größere Signalfäche der Komponente A im Chromatogramm detektiert werden kann.

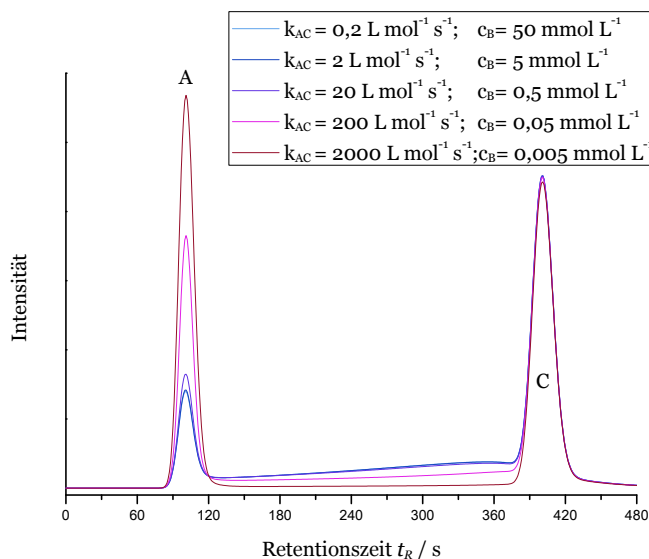


Abbildung 5.1.18: Chromatogramme für ein reaktives System nach Gleichung 65 mit einer Totzeit von 50s und den Retentionszeiten der Komponenten A: 100s und C: 400s mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten für die Bildungsreaktion und Anteilen von B im Eluenten. Die Probenzusammensetzung von A:B:C ist 0,5:0:0,5.

Mit steigender Konzentration der Komponente B ist der Verbrauch von B und die damit einhergehende Änderung der Reaktionsrate vernachlässigbar und die beobachtbaren Chromatogramme sind sich sehr ähnlich.

Wird nun zusätzlich auch eine unimolekulare Zerfallsreaktion simuliert, so lässt sich das reaktive System mit der Gleichung 66 beschreiben.



Die theoretischen Chromatogramme, die durch ein solches kinetisches System entstehen, sind in der Abbildung 5.1.19 dargestellt. Für die bimolekulare Reaktion sind die gleichen Parameter für die Reaktionsrate und Konzentration der Komponente B im Eluenten gewählt worden wie in der Abbildung 5.1.18. So lässt sich auch mit der simulierten Rückreaktion das gleiche Ergebnis erkennen, wodurch bei niedrigen Konzentrationen von B im Eluenten der Verbrauch dieses Reaktionspartners einen Einfluss auf das Chromatogramm zeigt, wogegen bei hohen Konzentrationen von B im Eluenten von einer quasi-konstanten Konzentration und damit konstanten Reaktionsgeschwindigkeit der bimolekularen Reaktion ausgegangen werden kann. Wenn sich die Konzentration des Reaktanten B während der chromatographischen Trennung nicht signifikant ändert, so können solche Experimente als pseudo-unimolekulare Reaktionen anstatt als bimolekulare Reaktionen betrachtet werden. Dadurch vereinfacht sich die Simulation solcher Chromatogramme stark.

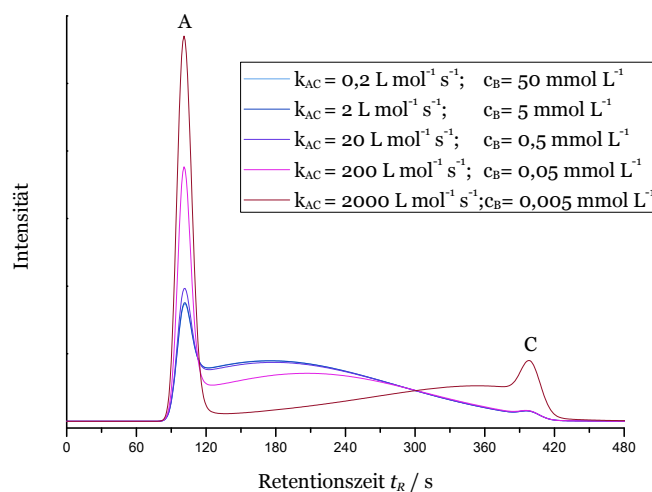


Abbildung 5.1.19: Chromatogramme für ein reaktives System nach Gleichung 65 mit einer Totzeit von 50 s und den Retentionszeiten der Komponenten A: 100 s und C: 400 s mit einer Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten von $0,01 \text{ s}^{-1}$ und unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten für die Bildungsreaktion und Anteilen von B im Eluenten. Die Probenzusammensetzung von A:B:C ist 0,5:0:0,5.

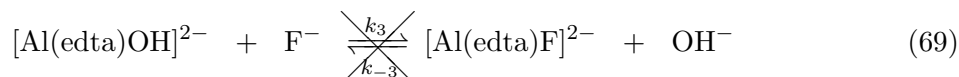
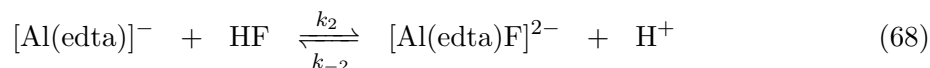
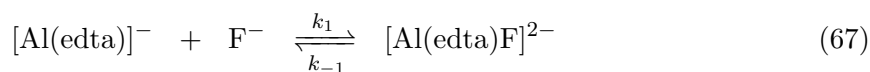
5.2 Modellsystem Aluminium-Ethylendiamintetraessigsäure-Fluorid

Um das Verhalten reaktiver Analyten während der chromatographischen Trennung besser analysieren zu können und das entwickelte Simulationsskript zu testen, wurde nach einem möglichst einfachen reaktiven Komplex-System gesucht, welches auf der Zeitskala der Chromatographie eine Speziesumwandlung zeigt, die detektierbar ist. Ein einfaches reaktives System wäre z.B. ein Metallkomplex, der während der Trennung einem beobachtbaren unimolekularen Zerfall unterliegt. Um einen solchen Analyten zu finden, untersuchte C. WINTER in seiner Dissertation mögliche 1-zu-1-Komplexe verschiedener Metalle mit verschiedenen Liganden auf ihre Reaktivität.^[16] Dabei fanden sich nur relativ wenige Komplexe mit dieser Eigenschaft, aufgrund des relativ kleinen Zeitskalenbereichs in der dynamischen Chromatographie. Aluminium- und Gallium-Komplexe zeigten sich im Besonderen als geeignete labile Spezies. Solche 1-zu-1-Komplexe bestehen aus einem Metallzentrum mit nur einem Liganden. Deshalb sollte nur eine mögliche Reaktion, der Komplexzerfall, während der Chromatographie möglich sein. Mittels Ionenaustauschchromatographie lassen sich Ligand, Metallzentrum und Komplex auftrennen und mit dem ICP-MS detektieren. Eine auf diese Weise einfache Komplexzerfallsreaktion konnte jedoch nicht gefunden werden, da immer Nebenreaktionen stattfanden oder mit weiteren Liganden ein homoleptischer Komplex ausgebildet wurde, wenn eine Zerfallsreaktion auf der Zeitskala der chromatographischen Trennung stattfand.

Um nun trotzdem eine Komplexzerfallsreaktion zu finden, die auf der Zeitskala der Chromatographie stattfindet und sich für die Überprüfung der Anwendbarkeit des Simulationsskriptes eignet, wurde ein anderer Ansatz verfolgt. Wenn ein mehrzähliger Ligand verwendet wird, der einen kinetisch sowie thermodynamisch stabilen Komplex bildet und die freien Bindungsstellen des Metallzentrums absättigt, so kann ein einzähliger Ligand, der eine zusätzliche labile Verbindung mit dem Metallzentrum eingehen kann hinsichtlich seiner Reaktion mit dem Metallzentrum untersucht werden. Mehrstufige Reaktionsmechanismen sollten wegen der abgesättigten Koordinationsplätze am Metallzentrum nicht mehr möglich sein, sodass ein dynamisches Chromatogramm mit einem einfachen Reaktionsschema erwartet werden kann. Aluminium bildet mit dem Chelatliganden Ethylendiamintetraessigsäure (edta) einen thermodynamisch und kinetisch stabilen Aluminiumkomplex.^[146] Dieser Komplex kann noch mit einem weiteren Fluorid-Ion reagieren, wobei diese Al-F-Bindung labil sein sollte, sodass die Bindungsbildung und der Bindungsbruch chromatographisch untersucht werden kann.^[222] Die Labilität des zusätzlich gebundenen Fluorids in einem solchen Komplex ist bekannt und die Reaktion ist auf der Zeitskala der Chromatographie zu erwarten.^[223, 224]

Die Aluminium-Ethylendiamintetraessigsäure-Fluorido-Spezies $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ zerfällt bzw. bildet sich nach Gleichung 67 und 68. Die Bildung von $[\text{Al}(\text{edta})\text{OH}]^{2-}$, die durch die Reaktionsgleichung 69 beschrieben wird, ist deutlich langsamer und kann somit für die kinetische Betrachtung der Reaktion während einer chromatographischen Trennung vernachlässigt werden.^[224] Durch die zweifach negative Ladung des Komplexes kann dieser sehr einfach von den Zerfallsprodukten Fluorid und $[\text{Al}(\text{edta})]^{-}$ mit jeweils einer formalen einfachen negativen Ladung mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie separiert werden. Aluminium lässt sich

als Element mit dem ICP-MS detektieren und das ICP-MS bietet eine für die Auswertung essenzielle, speziesunabhängige Kalibrierung.



Ein weiterer Vorteil dieses Komplexsystems ist, dass es zu diesen Komplexen schon kinetische Untersuchungen mit anderen Methoden, wie ^{19}F -NMR-Spektrometrie, potentiometrischen Methoden und Fluorid-selektiven Elektroden gibt, wodurch ein Vergleich der Ergebnisse mit der in dieser Arbeit vorgestellten Methode, der dynamischen Ionenaustauschchromatographie, möglich ist.

Die Abbildung 5.2.1 zeigt die räumliche Struktur der Komplexe $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ **(a)** sowie $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ **(b)**. Die Oktaederstrukturen sind durch Kristallstrukturanalysen, theoretische Betrachtungen sowie NMR-Untersuchungen bestätigt worden. Nebenbei werden in der Literatur auch vereinzelt Koordinationszahlen von 5 und 7 für den Komplex $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ diskutiert, die aber nicht als wahrscheinlich anzusehen sind.^[159, 225–228]

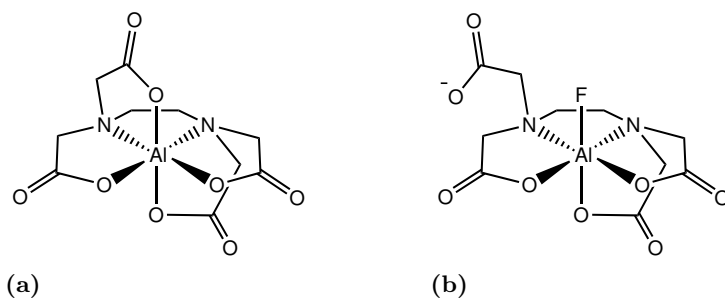


Abbildung 5.2.1: Oktaederstrukturen von **(a)** $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ und **(b)** $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$.

5.2.1 Theoretische Spezieszusammensetzung des Modellsystems

Zur Untersuchung der kinetischen Auswirkung des labilen Komplexsystems auf das zu beobachtende Chromatogramm, bedarf es geeigneter Modelllösungen, die die Komplexspezies $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ in ausreichender Menge enthält. In einer Modelllösung stellt sich nach ausreichend langer Reaktionszeit das thermodynamische Gleichgewicht ein. Aus diesem Grund kann eine theoretische Spezieszusammensetzung anhand der Konzentration der Komponenten mit Hilfe der thermodynamischen Konstanten der beteiligten Komplexe bestimmt werden.

Die Tabelle 5.2.1 zeigt die mit dem Programm VISUAL-MINTEQ^[229] berechneten thermodynamischen Spezieszusammensetzungen bei einer Gesamt-Aluminiumkonzentration von $10 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ und für unterschiedliche Konzentrationen der Liganden edta und Fluorid bei einem pH-Wert von 4 und bei 25°C. Deutlich zu erkennen ist der steigende Anteil von Aluminium-Fluorid-Spezies bei steigender Fluorid Konzentration sowie die Tatsache, dass die Spezies $[\text{Al}(\text{edta})\text{OH}]^{2-}$ bei dem gewählten pH-Wert nur in vernachlässigbar geringen Konzentrationen vorliegt.

Um einen möglichst großen Anteil an $[\text{Al}(\text{edta})]^{-}$ und $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ in der Modelllösung zu generieren, eignet sich das Mischungsverhältnis des ersten Eintrages mit dem Stoffmengenverhältnis der Komponenten Al:edta:F 1:1,05:1. Durch leicht höhere Konzentration von edta kann die Ausbildung von Al-F-Komplexen verringert werden, wodurch auch Modelllösungen mit einer Konzentrationsverteilung von Al:edta:F 1:1,25:1 als zielführend einzustufen sind.

Tabelle 5.2.1: Zusammensetzung des Modellsystems Al-edta-F nach thermodynamischen Berechnungen bei einem pH-Wert von 4 und bei 25°C. Die verwendeten thermodynamischen Daten sind im Anhang (Tabelle 10.1.1 und 10.1.2) aufgelistet.

Nr.	Konzentration / $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$			Anteil /%		
	Al	edta ⁴⁻	F ⁻	[‡] $[\text{Al}(\text{edta})]^{-}$	$[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$	* $[\text{AlF}_x]^{(3-x)+}$
1	0,37	0,39	0,37	25,45	70,21	4,34
2	0,37	0,41	0,74	7,13	76,70	14,79
3	0,37	0,41	1,85	1,09	45,02	38,11
4	0,37	0,37	0,37	26,52	67,22	6,06
5	0,37	0,46	0,37	24,14	73,91	1,95
6	0,37	0,185	0,37	39,10	10,69	49,7
7	0,37	0,74	0,37	23,71	75,59	0,57
8	0,37	1,85	0,37	23,54	76,20	0,15

[‡]Summe der Spezies $[\text{Al}(\text{edta})]^{-}$, $[\text{Al}(\text{edta})\text{OH}]^{2-}$ und $[\text{Al}(\text{Hedta})]$.

*Summe der Spezies $[\text{AlF}]^{2+}$, $[\text{AlF}_2]^{+}$, $[\text{AlF}_3]_{aq}$ und $[\text{AlF}_4]^{-}$

Durch anionenaustauschchromatographische Trennung der Modellösung und anschließender Detektion mittels ICP-MS lassen sich die Konzentrationsverhältnisse der detektierten Aluminium-Spezies bestimmen. Ebenso ist es auch möglich, mittels einer Kalibrierung auf die Spezieskonzentration zu schließen. Diese Kalibration ist jedoch für die nachfolgende Betrachtung der relativen Spezieszusammensetzung nicht nötig. Abbildung 5.2.2 zeigt das Chromatogramm der Modelllösung (Al:edta:F 1:1,25:1). Der zweifach negativ geladene Komplex $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ zeigt nach dem einfach negativ geladenen Komplex $[\text{Al}(\text{edta})]^{-}$ die höchste Retentionszeit. In der Totzeit eluieren die positiv geladenen Aluminium-Fluorid-Verbindungen, die mit der allgemeinen Formel $[\text{AlF}_x]^{(3-x)+}$ beschrieben werden können. Ebenso kann angenommen werden, dass nicht komplexiertes Fluorid unter den gegebenen Trennbedingungen nur eine vernachlässigbare Retentionszeit aufweist.

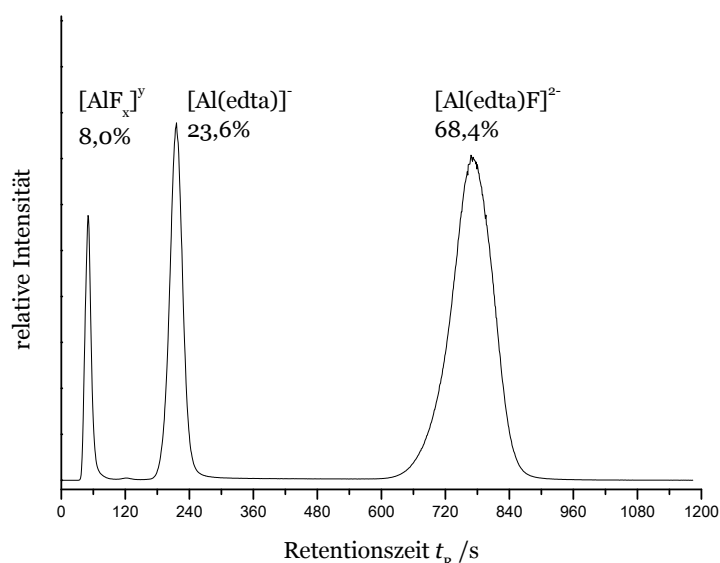


Abbildung 5.2.2: Chromatogramm der Modellösung Al:edta:F 1:1,25:1 (vgl. Tabelle 7.6.1) mit den bestimmten prozentualen Flächenverhältnissen der Aluminiumkomplexe.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate: $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: 10 μL ; Eluent 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Trenntemperatur: 2°C; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Die Zuordnung lässt sich auch durch die Bestimmung der effektiven Ladung bestätigen. Die Auftragung dafür, auf Grundlage des Modells für die Ionenaustauschchromatographie der Gleichung 6, ist der Abbildung 5.2.3 zu entnehmen. Für den formal zweifach negativ geladenen Komplex $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ ergibt sich eine effektive Ladung von -1,80 und für den formal einfach negativ geladenen Komplex $[\text{Al}(\text{edta})]^{-}$ eine effektive Ladung von -0,96 unter der Annahme, dass die Referenzladung des Nitrat-Eluenten exakt -1,00 beträgt.

Auch stimmt die gemessene Spezieszusammensetzung der Modellösung sehr gut mit der thermodynamisch berechneten Verteilung überein, wie dies auch zu erwarten ist. Eine Gegenüberstellung der gemessenen Speziesverteilung mit den thermodynamisch berechneten Werten ist der Tabelle 5.2.2 zu entnehmen.

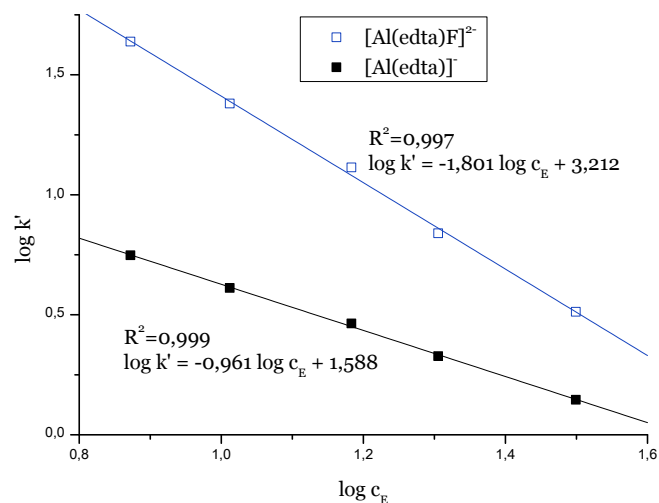


Abbildung 5.2.3: Auftragung vom Logarithmus der Eluentkonzentration gegen den Logarithmus des Retentionsfaktors.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Eluent 7-30 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Trenntemperatur: 2°C; Detektor ICP-MS m/z=27.

Tabelle 5.2.2: Vergleich der gemessenen Spezieszusammensetzung mit der thermodynamischen Berechnung der Modelllösung von Al-edta-F (1:1,25:1).

	prozentualer Anteil		
	$[\text{Al}(\text{edta})]^{-}$	$[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$	$\sum [\text{AlF}_x]^{(3-x)+}$
Berechnung	25,3	70,2	4,3
Messung	23,6	68,4	8,0

5.2.2 Die Kinetik des Modellsystems

Die Kinetik des Modellsystems, welche auf der Zeitskala der Chromatographie beobachtbar ist, lässt sich auf die Reaktionsgleichung 67 und 68 zurückführen. In der Arbeit von NEMES *et al.* konnten mittels potentiometrischen Messungen sowie ^{19}F -NMR Spektrometrie, die Geschwindigkeitskonstanten der Bildungsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ über die zwei beschriebenen Reaktionspfade bestimmt werden ($k_1 = 20,7 \pm 0,3 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$; $k_2 = 407 \pm 93 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$ bei 25°C). Ebenso konnte die Gleichgewichtskonstante der Komplexbildungsreaktion ($K = [\text{Al}(\text{edta})\text{F}^{2-}]/[\text{Al}(\text{edta})^-][\text{F}^-]$) mit $\log K = 4,63$ gemessen werden.^[224] Bemerkenswert ist, dass die Reaktion von HF mit $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ um eine Größenordnung schneller abläuft als mit F^- , wodurch bei niedrigen pH-Werten eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion zur Bildung des Komplexes $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ beobachtet werden kann.

Weiterhin konnten NMR-Messungen zeigen, dass im einfach negativ geladenem Komplex $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ bei niedrigen pH-Werten kein zusätzliches Wasser als Ligand gebunden ist. Somit kann nicht von einer Substitution von Wasser mit Fluorid bei der Bildung von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ nach Gleichung 67 bzw. 68 ausgegangen werden.^[227] Diese Beobachtung ist im Einklang mit den in Abbildung 5.2.1 gezeigten Strukturen der Komplexe $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ und $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$. Bei höheren pH-Werten wird eine Reaktion nach Gleichung 70 beschrieben. Dabei liegt bei einem pH-Wert von 6 die Spezies $[\text{Al}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ und $[\text{Al}(\text{edta})\text{OH}]^{2-}$ in gleichen Konzentrationen vor.^[226]



Für die anionenaustauschchromatographische Trennung der Modelllösungen mit den Komplexen $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ und $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ sollte sich, beim Stattfinden einer Zerfallsreaktion während der chromatographischen Trennung, bei unterschiedlichen Trenntemperaturen Unterschiede in den beobachteten Chromatogrammen ausbilden. Durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt sich der Komplexzerfall und die für die dynamische Chromatographie bekannte „Wannenform“ im Chromatogramm verstärkt sich.

Die Variation der Trenntemperatur für eine Eluentkonzentration von $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (NH_4NO_3) ist in Abbildung 5.2.4 dargestellt und zeigt den beschleunigten Abbau des $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Komplexes mit steigender Trenntemperatur. Bei der Trenntemperatur von 2°C ist die Zerfallsreaktion zu langsam bzw. die Nachweisempfindlichkeit der „Reaktionswanne“ zu gering. Unter diesen Bedingungen kann, wie in Abbildung 5.2.2 gezeigt, die Spezieszusammensetzung durch Integration der Signale bestimmt werden. Bei höheren Trenntemperaturen ist die Speziesbestimmung durch Integration nicht mehr möglich, da sich durch die Reaktion während der chromatographischen Trennung die Spezieszusammensetzung nach der Separation von der Zusammensetzung der Probe unterscheidet.

Zur Untersuchung der Anwendbarkeit des Simulationsprogramms für die Auswertung solcher dynamischen Chromatogramme eignet sich diese Modellreaktion deshalb besonders. Der Einfluss der reaktiven Prozesse kann bei einer Trenntemperatur von 2°C fast vollständig unterdrückt werden, sodass fast kein Zerfallsprozess bei der chromatographischen Trennung

stattfindet. Dadurch kann die simulierte Speziesverteilung, die bei höheren Temperaturen über die Simulation erhalten werden kann, direkt zur Prüfung der Richtigkeit der Ergebnisse verwendet werden.

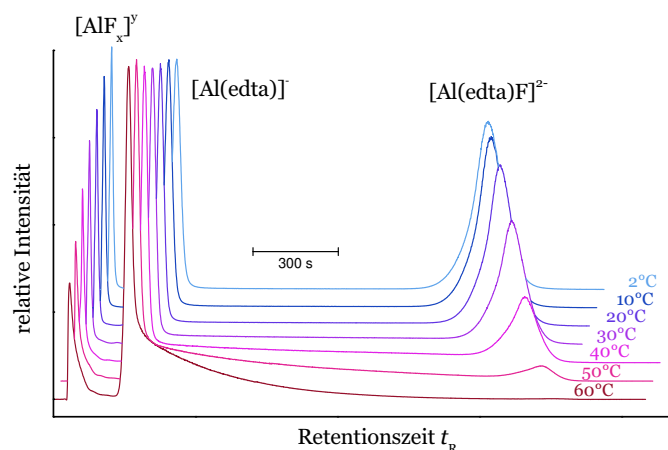
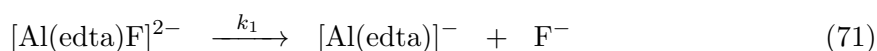


Abbildung 5.2.4: Chromatogramme der Modelllösung Al:edta:F (1:1,25:1) bei unterschiedlichen Säulentemperaturen.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Eluent $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Bekannt ist, dass die Geschwindigkeit der beobachtbaren Reaktion abhängig vom pH-Wert ist, da sie sich aus den zwei Teilreaktionen 67 und 68 zusammensetzt. Um in den folgenden Versuchen nicht zwischen den beiden Reaktionen unterscheiden zu müssen, werden alle Messungen bei einem konstanten pH-Wert von 4 durchgeführt, wodurch nur eine gemittelte Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden kann.

Über das im Abschnitt 4 (Seite 29) beschriebene Simulationsverfahren können aus den Chromatogrammen, wie sie in Abbildung 5.2.4 gezeigt sind, die Reaktionsgeschwindigkeiten der beobachteten Reaktionen ermittelt werden. Dafür ist es notwendig, eine Annahme über die auf der Zeitskala der Chromatographie kinetisch labilen Spezies zu treffen. Die der Simulation zugrunde liegenden Reaktionen leiten sich direkt aus den Reaktionsgleichungen 67 und 68 ab. Es ist davon auszugehen, dass die Fluorid-Ionen bei dem gewählten Eluenten in der Totzeit eluiert werden, sodass Fluorid von dem $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ -Komplex sehr schnell getrennt wird. Durch diesen Umstand kann die Bildungsreaktion, die zu dem $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Komplex führt, im Simulationsmodell vernachlässigt werden. Daraus folgt, dass nur der Zerfallsprozess von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ für eine korrekte Simulation der hauptsächlich ablaufenden Reaktion betrachtet werden muss. Diese Reaktion kann als initiale Annahme bei konstanten pH-Wert als unimolekulare Reaktion angesehen werden. Dem Simulationsprogramm liegt deshalb die Reaktionsgleichung 71 zugrunde, mit der eine Anpassung an die Messdaten erfolgt.



Mit Hilfe der Simulation sind sehr gute Anpassungen an die Messdaten möglich. Die erhaltenen Chromatogramme sind in der Abbildung 5.2.5 vergleichend gegenübergestellt. Bei dem Peak nahe der Totzeit, der Al-F-Komplexen zugeordnet werden kann, tritt mit Erhöhung der Temperatur eine deutliche Peakverbreiterung auf. Diese Peakverbreiterung kann möglicherweise auch durch eine weitere, während der chromatographischen Trennung stattfindende Reaktion erklärt werden, jedoch ist nicht klar, um welche Reaktion es sich hierbei handelt, da der Effekt vergleichsweise gering ausgeprägt ist. Dadurch kann eine Auswertung eines weiteren kinetischen Prozesses im Simulationsmodell keine hinreichend gesicherten Ergebnisse liefern. Eine denkbare Reaktion ist die Bildung von $[\text{AlF}_4]^-$, da dieser Komplex durch die negative Ladung auf der Säule die beobachtete Retention zeigen würde. Dagegen spricht allerdings, dass dieser Aluminium-Fluorid-Komplex nur bei einem hohen Fluorid-Überschuss thermodynamisch stabil ist. Die Zerfallsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ zu $[\text{AlF}]^{2+}$ und edta kann als Ursache ausgeschlossen werden, da ansonsten ein kontinuierlicher Zerfallsprozess zu erwarten ist, was sich durch eine vollständige „Wannenform“ zwischen der Totzeit und dem Signal für $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ äußern würde. Diese ist jedoch nicht in den gemessenen Chromatogrammen zu erkennen.

Für die Anpassungen der Simulation an die Messdaten wird dieser Teil des Chromatogramms, der Al-Peak mit sehr kurzer Retentionszeit, vernachlässigt und nur die korrekte Simulation der Signalfäche berücksichtigt. Die Anpassung wird für die stärker retardierten Komponenten im Chromatogramm vorgenommen.

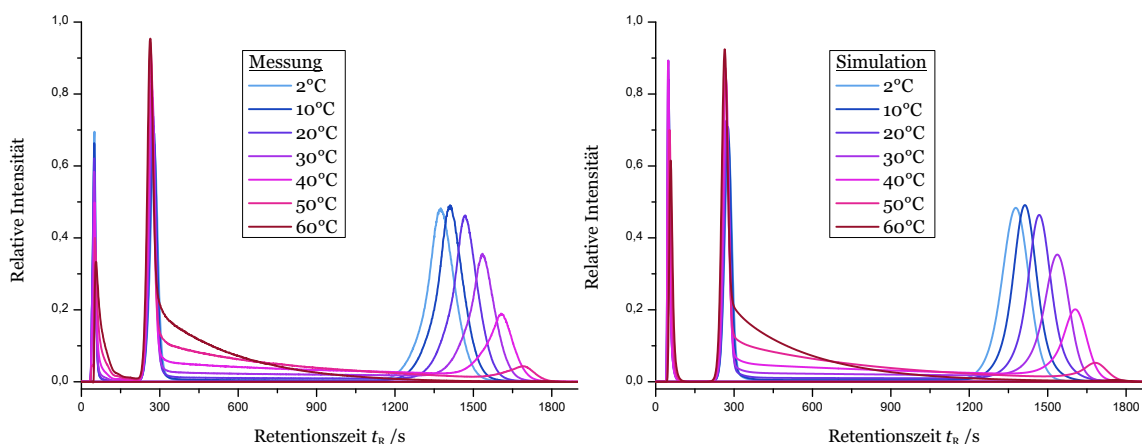


Abbildung 5.2.5: Vergleich der Chromatogramme von Messung (links) und an die Messdaten angepasste Simulationen (rechts) bei verschiedenen Trenntemperaturen.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Eluent $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Die Simulationen für die unterschiedlichen Trenntemperaturen sind immer mit der gleichen Zusammensetzung der Komplexe in der Probenschleife berechnet (vgl. Tabelle 5.2.2). Diese Startzusammensetzung ist an der prozentualen Peakflächenverteilung der jeweiligen Modelllösung bei 2°C festgemacht. Für die Anpassungen der Simulation werden nur die kinetischen Konstanten und die Retentionszeiten bzw. Peakformen verändert, da sich durch die Temperaturvariation neben der Reaktionsgeschwindigkeit auch die Retentionszeiten der

Analyten ändern und dies in der Simulation Berücksichtigung finden muss.

Ebenso verändern sich, bedingt durch die Reaktion auf der Trennsäule, die Peakformen der beteiligten Komponenten. Grund dafür ist die Ausbildung der „Wannenform“ im Chromatogramm, wodurch die Peaks asymmetrisch werden und das Peakmaximum im Chromatogramm nicht mehr die mittlere Retentionszeit der Spezies repräsentiert. Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten für den Zerfall des $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Komplexes sowie der bestimmten Retentionszeiten mittels des Simulationsskripts sind in der Tabelle 5.2.3 aufgelistet. In Abbildung 5.2.6 sind die kinetischen Daten im EYRING-Plot aufgetragen. Zu erkennen ist, dass eine gute Linearität der bestimmten kinetischen Daten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur gegeben ist. Auf eine weitere Auswertung des EYRING-Plots wird in diesem Abschnitt jedoch verzichtet, da die folgenden Untersuchungen weitere Abhängigkeiten der bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit (k_{OBS}) aufzeigen werden.

Tabelle 5.2.3: Bestimmte Reaktionsgeschwindigkeiten und Retentionszeiten von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ bei verschiedenen Temperaturen (Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Eluent $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$).

Temperatur /K	$k_{\text{OBS}} / \text{s}^{-1}$	Retentionszeit /s
275,15	$2 \cdot 10^{-5}$	1390
283,15	$6 \cdot 10^{-5}$	1420
293,15	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1474
303,15	$3,0 \cdot 10^{-4}$	1550
313,15	$6,5 \cdot 10^{-4}$	1620
323,15	$1,45 \cdot 10^{-3}$	1700
333,15	$2,80 \cdot 10^{-3}$	1780

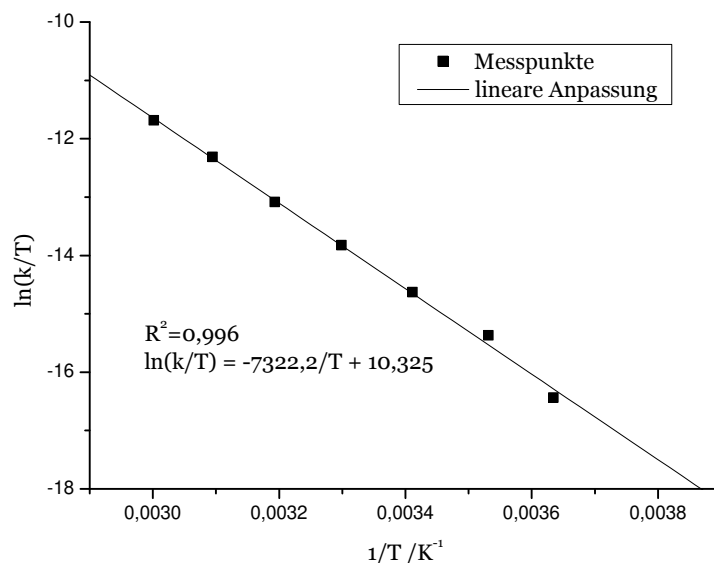


Abbildung 5.2.6: EYRING-Plot der erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten für den Zerfall von $[Al(edta)F]^{2-}$ bei pH 4 während der chromatographischen Trennung.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Eluent $10 \frac{mmol}{L}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

5.2.3 Einfluss chromatographischer Parameter auf die mittels der Simulation bestimmten Geschwindigkeiten des Komplexzerfalls

Um die Richtigkeit der über die dynamische Chromatographie ermittelten Reaktionsraten zu testen, wurden einige chromatographische Parameter variiert. Dabei sollte die These überprüft werden, dass die Änderung der chromatographischen Parameter Säulenlänge, Flussrate, Injektionsvolumen, Austauschermaterial und die Eluentkonzentration keinen Einfluss auf die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten haben. Ebenso sollte die Probenzusammensetzung keinen Einfluss auf die bestimmte Zerfallsgeschwindigkeit nehmen. Einzig die Trenntemperatur sollte einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigen, wie es auch schon gezeigt werden konnte (vgl. Tabelle 5.2.3).

Unterschiedliche Spezieszusammensetzung der Modelllösung

Zur Überprüfung der Annahme, dass der beobachtete Reaktionsmechanismus nach erster Ordnung in Bezug auf die Konzentration des $[Al(edta)F]^{2-}$ -Komplexes stattfindet, wurden Modelllösungen mit unterschiedlichen $[Al(edta)F]^{2-}$ -Anteilen mit dem dynamischen Trennverfahren vermessen. Die Anpassung der Simulation an die Messdaten sollte sich mit denselben kinetischen Konstanten für die verschiedenen Modelllösungen durchführen lassen. Ist dies nicht der Fall, muss davon ausgegangen werden, dass das verwendete Simulationsmodell, der unimolekulare Komplexzerfall, die beobachteten dynamischen Chromatogramme nicht hinreichend beschreibt.

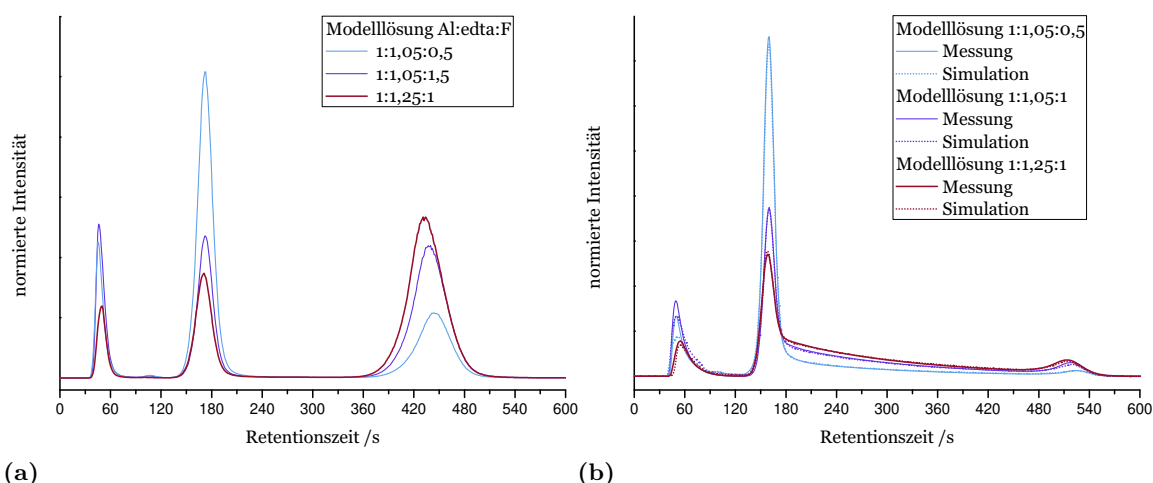


Abbildung 5.2.7: Vergleich von Simulation und Messung der Chromatogramme von unterschiedlichen Modelllösungen bei (a) 2°C und (b) 60°C.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Eluent $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Trenntemperatur: 2 bzw. 60°C; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Die gemessenen Modelllösungen Nr. 2, 3 und 4 (Experimenteller Teil Tabelle 7.6.1) der Al-edta-F-Komplexe sind in der Abbildung 5.2.7 jeweils vergleichend zu der Simulation dargestellt. Zusätzlich wurden diese Messungen auch bei verschiedenen Trenntemperaturen durchgeführt. Für alle Messungen konnte die Simulation an die gemessenen Chromatogramme nur unter Angleichung der Startzusammensetzung der jeweiligen Modelllösung mit guter Übereinstimmung angepasst werden. Lediglich leichte Anpassungen der Retentionszeiten und Peakbreiten waren nötig. Für die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden die bestimmten Werte der Modelllösung (Al:edta:F 1:1,25:1), die in der Tabelle 5.2.3 eingetragen sind, verwendet.

In der Tabelle 5.2.4 sind die durch die Simulation bestimmten Spezieszusammensetzungen der Modelllösung im Vergleich zu den thermodynamisch bestimmten Werten (vgl. Tabelle 5.2.1) aufgeführt.

Hier zeigt sich eine mäßige Übereinstimmung der bestimmten Konzentrationen zu den thermodynamisch berechneten Werten. Es werden über die thermodynamischen Konstanten deutlich geringere Anteile an Aluminium-Fluorid-Komplexen erwartet, als experimentell bestimmt werden können. Für die Modelllösung mit der größten edta Menge passen die theoretischen Berechnungen und die Messungen dagegen sehr gut überein.

Durch die Anpassungen der Simulationen an die Messdaten konnte gezeigt werden, dass die Simulation des Zerfalls von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ nach erster Reaktionsordnung ausreichend ist, um die dynamischen Chromatogramme der Al(edta)F-Modelllösungen zu beschreiben. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass dies nur für einen konstanten pH-Wert von 4 gilt und die Protonenkonzentration sehr wohl einen Einfluss auf die beobachtete Reaktion hat. Dieser Zusammenhang wird eingehender in Abschnitt 5.2.8 untersucht. Außerdem kann durch die Experimente gezeigt werden, dass auch für verschiedene Komplexkonzentrationen in den Proben

gleiche Reaktionsraten beobachtet werden können, wodurch die theoretischen Überlegungen dahingehend bestätigt werden können.

Tabelle 5.2.4: Vergleich der gemessenen Spezieszusammensetzung der Modelllösungen mit den thermodynamisch berechneten.

Modelllösung		prozentualer Anteil		
		$[\text{Al}(\text{edta})]^-$	$[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$	$\sum[\text{AlF}_x]^{(3-x)+}$
1:1,05:0,5	Berechnung	56,0	43,1	0,9
	Messung	57,7	26,5	15,8
	Differenz	1,7%	-16,6%	14,9%
1:1,05:1,0	Berechnung	26,7	68,6	4,7
	Messung	27,1	54,7	18,2
	Differenz	0,4%	-13,9%	13,5%
1:1,25:1,0	Berechnung	25,3	70,2	4,3
	Messung	23,6	68,4	8,0
	Differenz	-1,7%	1,8%	3,7%

Säulenlänge

Wird dieselbe Modelllösung Al:edta:F (1:1,05:1) unter gleichen Trennbedingungen bei unterschiedlichen Trennsäulenlängen gemessen, so wird erwartet, dass dies keinen Einfluss auf die messbare Reaktionsgeschwindigkeit im dynamischen Chromatogramm zeigt. Für kürzere Trennsäulenlängen reduziert sich jedoch die Totzeit und die Anzahl der möglichen Austauschprozesse zwischen mobiler und stationärer Phase ist verringert, wodurch die Auflösung geringer ausfällt. In der Abbildung 5.2.8(a) sind die Chromatogramme dargestellt, die bei einer Trenntemperatur von 40°C für die unterschiedlichen Trennsäulenlängen von 30, 60 und 100 mm erhalten wurden. Abbildung 5.2.8(b) zeigt die an die Messdaten angepassten Chromatogramme.

Für die drei Chromatogramme wird über die Anpassung der Simulation die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit ($k_1 = 0,00078 \text{ s}^{-1}$ vgl. Gleichung 71) bestimmt. Zur Anpassung der Simulation müssen lediglich die Parameter für die Peakformen sowie die Totzeit angepasst werden. Damit kann die These, dass die Trennsäulenlänge keinen Einfluss auf die bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit zeigt, bestätigt werden.

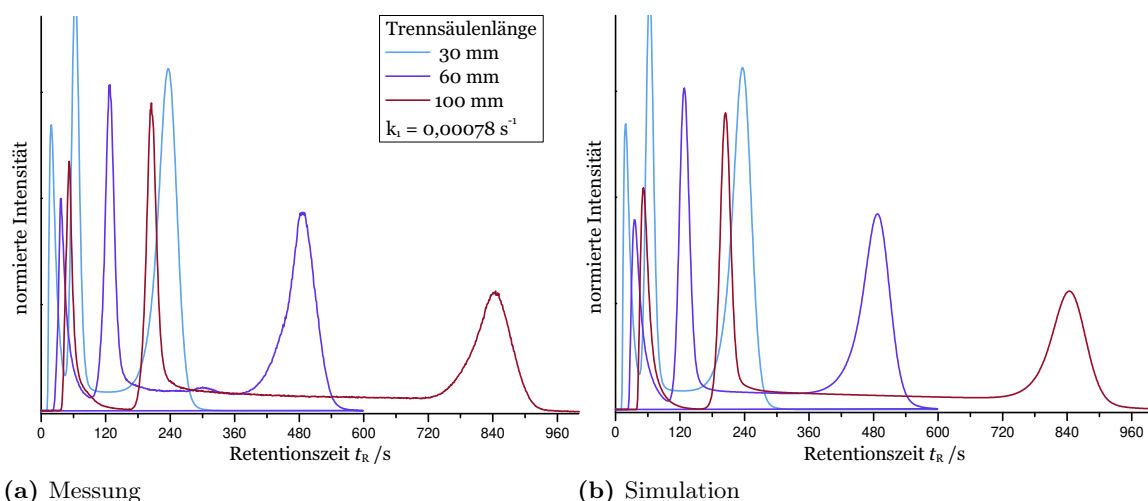


Abbildung 5.2.8: Vergleich der Chromatogramme der Modelllösung Al:edta:F (1:1,05:1) bei verschiedenen Trennsäulenlängen und einer Trenntemperatur von 40°C von **(a)** Messung und **(b)** Simulation. Messparameter: Trennsäule STAR ION A300; Eluent 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Trenntemperatur: 40°C; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Flussrate

Die Änderung der Flussrate hat zur Folge, dass mit zunehmender Pumpgeschwindigkeit des Eluenten die Analyten früher eluieren. Dadurch verändert sich auch die Trennleistung entsprechend der VAN-DEEMTER-Gleichung. Diese Änderung kann in der Simulation durch Modifikation der Parameter für die Peakform berücksichtigt werden.

Neben der Elutionsgeschwindigkeit und Trennleistung ändert sich mit der Flussrate auch der Staudruck auf der Trennsäule. Ändert sich das Volumen im Übergangszustand (Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger), so zeigt der Druck einen Einfluss auf die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit nach Gleichung 72.

$$\left(\frac{\delta \ln(k)}{\delta p} \right)_{T=\text{konst.}} = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (72)$$

k: Geschwindigkeitskonstante der Reaktion; p: Druck, R: universelle Gaskonstante; T: Temperatur.

In der Abbildung 5.2.9 sind die resultierenden Chromatogramme dargestellt, die bei unterschiedlichen Flussraten gemessen werden konnten.

Ein leichter Trend bei den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten lässt sich erkennen, jedoch ist der Effekt sehr klein, sodass eine genauere Interpretation nicht möglich ist. Damit ist auch davon auszugehen, dass in dem gemessenen Druckbereich, der bei diesen Experimenten zwischen 3 und 12 MPa lag, der Einfluss des Drucks auf die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit zu vernachlässigen ist. Um ein mögliches Aktivierungsvolumen der Reaktion bestimmen zu können, müsste ein größerer Druckbereich untersucht werden. Üblicherweise wird zur Ermittlung des Aktivierungsvolumens einer Reaktion eine Druckdifferenz von mehr als 100 MPa verwendet,

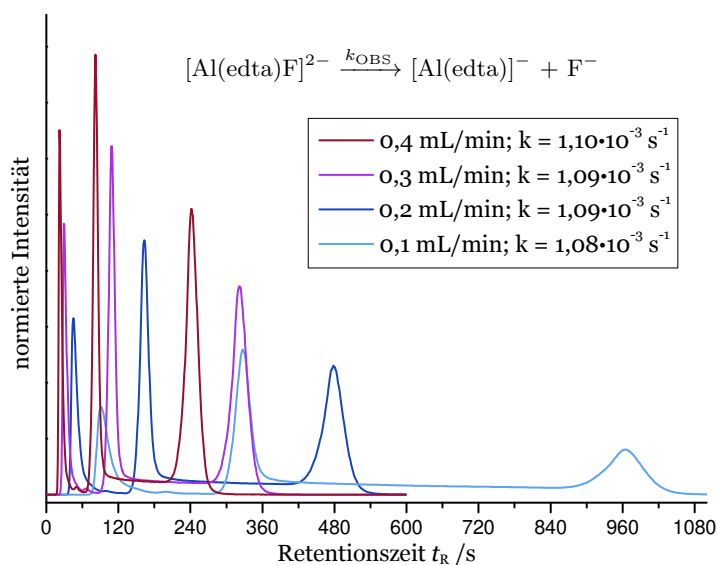


Abbildung 5.2.9: Variation der Flussrate von 0,1 - 0,4 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$ und über die Simulation ermittelte Geschwindigkeitskonstanten des Komplexzerfalls von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$.

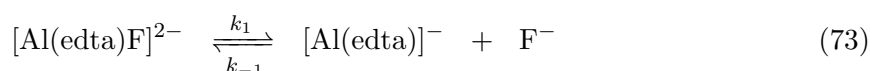
Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Eluent: 20 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$; Temperatur: 20°C.

um präzise Ergebnisse erhalten zu können.^[230, 231] Solche Drücke lassen sich allerdings nur mit einer dafür ausgelegten chromatographischen Messapparatur (z.B. UHPLC) erreichen.

Injektionsvolumen

Für Chromatogramme, die mit unterschiedlichen Injektionsvolumen gemessen werden, wird üblicherweise erwartet, dass sich mit höherem Injektionsvolumen das Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgrund der Aufgabe der höheren Analytmenge auf die Trennsäule vergrößert. Dadurch wird eine bessere Nachweisgrenze der Analyten erreicht. Durch die Aufgabe zu großer Analytmengen kann jedoch die Trennsäule überladen werden, wodurch die Trennleistung herabgesetzt wird.

Bei dynamischen Chromatogrammen wird genau dieses Verhalten erwartet. Durch eine stattfindende bimolekulare Reaktion kann es allerdings zu einer Veränderung der relativen Signalflächen für gleiche Proben und unterschiedliche Injektionsvolumen kommen, da durch das Injektionsvolumen die Zeit für die Überlagerung zweier Reaktionspartner beeinflusst wird. Dieses Verhalten dynamischer Chromatogramme ist theoretisch in Abschnitt 4.3.2 beschrieben worden.



Die Abbildung 5.2.10 zeigt die auf gleiche Flächen normierten Chromatogramme der Modelllösung Al:edta:F (1:1,05:1) für verschiedene Injektionsvolumen bei einer Trenntemperatur

von 40°C. Bei dieser Temperatur kann von einer erhöhten Reaktionsrate für eine mögliche bimolekulare Reaktion nach Gleichung 73 zusätzlich zu der Zerfallsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ ausgegangen werden. Die erhaltenen Chromatogramme zeigen jedoch keine gravierende Änderung der relativen Signalfächen mit veränderten Injektionsvolumen.

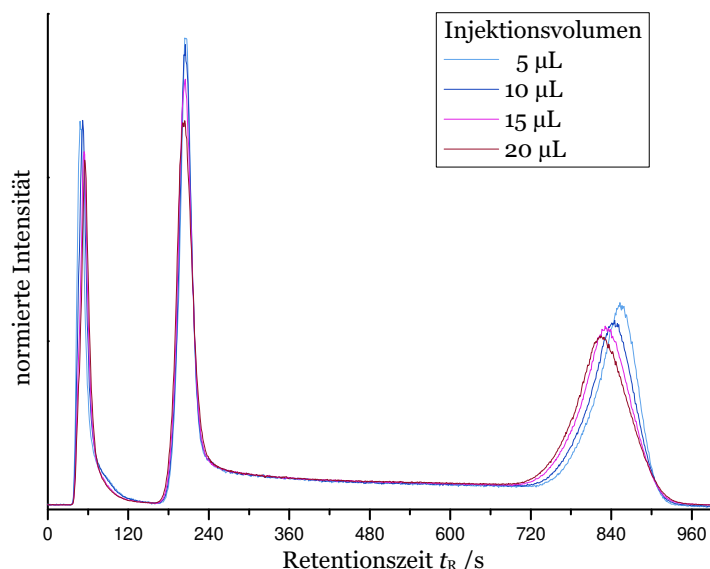


Abbildung 5.2.10: Vergleich der auf gleiche Flächen normierten Chromatogramme der Modelllösung Al:edta:F (1:1,05,1) für unterschiedliche Injektionsvolumen bei einer Trenntemperatur von 40°C.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Eluent 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Trenntemperatur: 40°C; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Es kann mit steigenden Injektionsvolumen eine Peakverbreiterung sowie eine Verschiebung der Signale zu kürzeren Retentionszeiten beobachtet werden, wie es auch zu erwarten ist. Durch dieses Experiment bestätigt sich nochmals die Annahme, dass Fluorid und der Komplex $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ ausreichend schnell durch die unterschiedlichen Retentionszeiten voneinander getrennt werden, sodass die bimolekulare Bildungsreaktion während des chromatographischen Trennprozesses von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ nicht nennenswert stattfinden kann. Das Experiment beweist weiterhin, dass eine Änderung des Injektionsvolumens keine Auswirkung auf die bestimmte Reaktionskinetik 1. Ordnung zeigt.

Eluentkonzentration

Werden die Eluentkonzentrationen in der Ionenaustauschchromatographie verändert, so wird eine Änderung der Retentionszeit der Analyten erwartet. Dabei führt eine höhere Eluentkonzentration nach Gleichung 6 (Seite 6) zu kürzeren Retentionszeiten der Analyten. Eine Änderung der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Anpassung der Messdaten an die Simulation wird dagegen nicht erwartet.

Diese These ist jedoch widerlegt, da in der Tat eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit

bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen gemessen werden kann. Für die Modelllösung (Al:edta:F 1:1,25:1) sind die Chromatogramme, die bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen gemessen werden konnten, in der Abbildung 5.2.11 dargestellt. Die aus diesen Chromatogrammen mittels der Simulation bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten (k_{OBS}) sind der Tabelle 5.2.5 zu entnehmen.

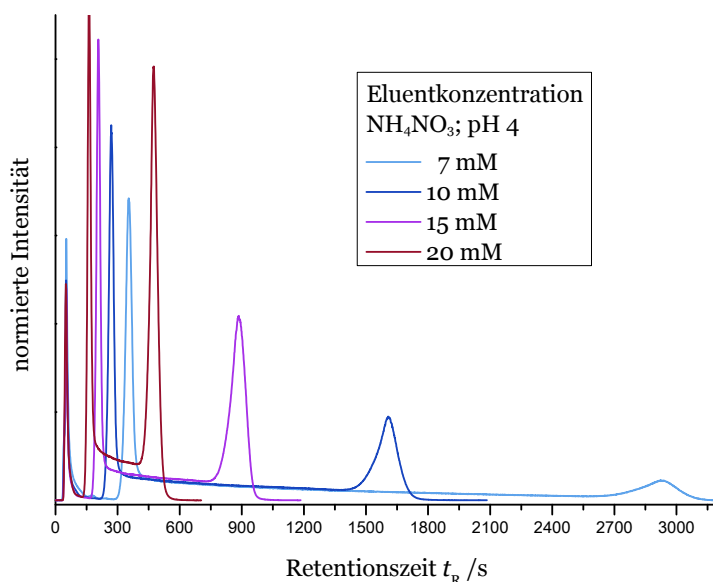


Abbildung 5.2.11: Gemessene Chromatogramme des Al-edta-F-Systems bei unterschiedlichen Eluentvariationen 7-30 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 bei pH 4.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Temperatur 40°C; Modelllösung Al:edta:F (1:1,25:1) 10 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Al; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Tabelle 5.2.5: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ und ermittelte Retentionszeiten von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ bei verschiedenen Eluentkonzentrationen sowie 40°C Trenntemperatur, erhalten durch Simulation der Chromatogramme, die in der Abbildung 5.2.11 gezeigt sind.

Eluentkonzentration $c(\text{NH}_4\text{NO}_3) / \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	$k_{\text{OBS}} / \text{s}^{-1}$	Retentionszeit / s
7	$6,3 \cdot 10^{-4}$	2928
10	$6,5 \cdot 10^{-4}$	1611
15	$7,8 \cdot 10^{-4}$	888
20	$10,9 \cdot 10^{-4}$	471

Aus den Messdaten lässt sich schließen, dass mit steigender Konzentration des Eluenten eine höhere Geschwindigkeit des Komplexzerfalls von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ beobachtet werden kann. Der Unterschied in der Höhe der „Reaktionswanne“, besonders beim Vergleich der Chromatogramme, die mit 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ und 20 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ als Eluentkonzentration gemessen wurden, kann hier jedoch nicht allein als Augenmaß für die geänderte Reaktionsgeschwindigkeit herangezogen werden. Wie in der Abbildung 5.1.3 im Abschnitt 5.1.1 (Seite 65) schon beschrieben wurde,

ändert sich die relative Höhe der „Reaktionswanne“ mit veränderten Retentionszeiten der Analyten. In den gemessenen Chromatogrammen (vgl. Abbildung 5.2.11) zeigen die beiden Komplexe $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ und $[\text{Al}(\text{edta})]^{-}$, die bei der stattfindenden Reaktion beteiligt sind, unterschiedliche Änderungen der Retentionszeiten in Abhängigkeit vom Eluenten, wodurch eine Änderung der Ausprägung der „Reaktionswanne“ auch bei gleichbleibender Zerfallsgeschwindigkeit erwartet werden kann.

Um den beobachteten Effekt unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten quantifizieren zu können, bedarf es aus diesem Grund zwingend der Auswertung der theoretischen Signalintensitäten des dynamischen Chromatogramms, welche z.B. über das in dieser Arbeit verwendete Simulationsskript zugänglich ist.

Zwei Effekte sind als Ursache für die beobachtete Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit denkbar. Zum einen ändert sich durch die Variation der Eluentkonzentration die Ionenstärke der Matrix, in der die Reaktion stattfindet. Die Ionenstärke kann durch Veränderung der Aktivität der Edukte einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Zum anderen wird durch die Eluentkonzentration das Verhältnis der Aufenthaltszeit der Analyten/Edukte in mobiler und stationärer Phase verändert, wodurch sich die Änderungen in den Retentionszeiten ergeben. Ist jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit in der mobilen und stationären Phase unterschiedlich, so ergeben sich durch die veränderten Retentionsfaktoren Änderungen in den mittleren zu beobachtenden Reaktionsgeschwindigkeiten, die über die Simulation zu messen sind.

Der erste Ansatz zur Erklärung der Beobachtung bezieht sich auf den primären kinetischen Salzeffekt, der aus der Elektrolyt-Theorie von BRÖNSTED hervorgeht.^[232–234] Der Effekt lässt sich mit der Gleichung 74 beschreiben. Zur Bestätigung der These müsste sich bei der Auftragung von \sqrt{I} gegen $\log\left(\frac{k_{\text{OBS}}}{k_0}\right)$ ein linearer Zusammenhang ergeben.

$$\log\left(\frac{k_{\text{OBS}}}{k_0}\right) = 2 \cdot A \cdot Z_A \cdot Z_B \cdot \sqrt{I} \quad (74)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2 \quad (75)$$

$A=0,509$ für Wasser bei 25°C, Z : Ladung der Ionen, die an der Reaktion beteiligt sind; I : Ionenstärke;
 k_{OBS} : Geschwindigkeitskonstante; k_0 : Geschwindigkeitskonstante bei $I=0$

Wie sich jedoch der Auftragung in der Abbildung 5.2.12 entnehmen lässt, besteht nur ein schlechter linearer Zusammenhang von Reaktionsgeschwindigkeit und Ionenstärke des Eluenten. Vielmehr lässt sich ein exponentieller Zusammenhang vermuten. Eine ähnlich schlechte Anpassung wird erreicht, wenn anstatt des DEBYE-HÜCKEL-Gesetzes die DAVIES-Gleichung für die Bestimmung der Aktivität zugrunde gelegt wird.

Über die Steigung lässt sich nach der Theorie die Ladung der Reaktionspartner ermitteln, die die bestimmte Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erklärt. Mit der Konstanten A mit rund 0,5 ergibt sich eine negative Ladung von rund 2 für den Reaktionspartner, der mit dem Komplex $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ mit ebenfalls zweifach negativer Ladung reagiert. Da keine bekannte zweifach negativ geladene Spezies im Messsystem vorhanden ist und zusätzlich

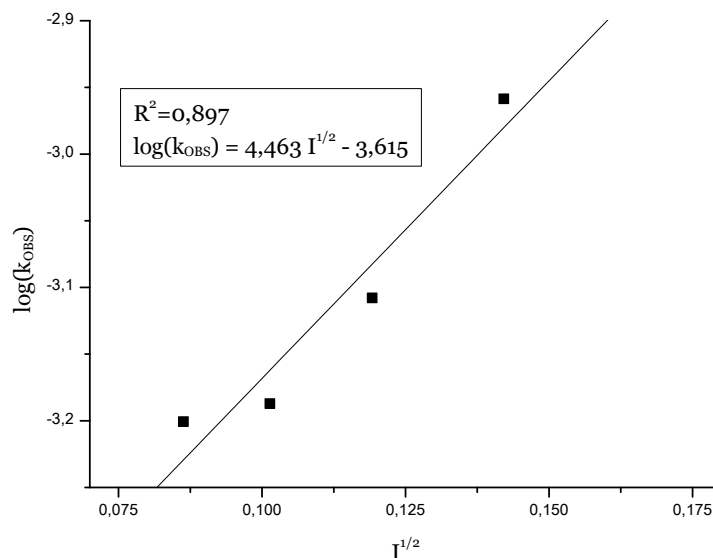


Abbildung 5.2.12: Auftragung von $\log(k_{\text{OBS}})$ gegen \sqrt{I} , für die nach der Elektrolyt-Theorie von BRÖNSTED ein linearer Zusammenhang erwartet wird (primärer kinetischer Salzeffekt).

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Temperatur 40°C; Modelllösung Al:edta:F (1:1,25:1) 10 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Al; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

nur eine schlechte Linearität vorliegt, wird die Erklärung über den primären kinetischen Salzeffekt als Hauptursache für die Beobachtung verworfen. Weiterhin würde eine höhere Ionenstärke eine Verringerung der Aktivität des Edukts $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ bedeuten, wodurch eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit vermutet werden könnte. Die Messungen zeigen stattdessen einen gegenteiligen Effekt. Es wird eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Ionenstärke festgestellt.

Der zweite Ansatz, dass der beobachtete Effekt auf unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten in der mobilen und stationären Phase des Austauschermaterials zurückzuführen ist, könnte die Änderung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit erklären. Die Annahme, dass für die Betrachtung des Reaktionsmechanismus streng zwischen einer stationären und mobilen Phase bei einem Trennvorgang unterschieden werden kann, stellt mit Sicherheit ein sehr einfaches Modell der Chromatographie dar. Diese Annahme kann aber getroffen werden, da davon ausgegangen wird, dass, wenn sich der Analyt in der stationären Phase befindet, der Freiheitsgrad für die Reaktion eingeschränkt ist, da er sich eindeutig nicht in der flüssigen Phase des strömenden Eluenten befindet. Der Analyt ist per Definition in der stationären Phase immobilisiert. Damit kann vermutet werden, dass eine Reaktion des Analyten langsamer abläuft, da sich die Reaktionspartner (auch Lösungsmittelmoleküle wie Wasser) und der Analyt-Komplex weniger häufig für eine Reaktion nach der Stoßtheorie annähern können. Zur Überprüfung dieser These müsste die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit (k_{OBS}) in Korrelation mit dem Retentionsfaktor nach Gleichung 79 stehen, die sich aus den Gleichungen 76 bis 78 herleiten lässt.

$$(t_M + t_S) \cdot k_{\text{OBS}} = t_M \cdot k_M + t_S \cdot k_S \quad (76)$$

$$k' = \frac{t_S}{t_M} = \frac{(t_R - t_0)}{t_0} \quad (77)$$

$$k_{\text{OBS}} \cdot (1 + k') = k_M + k' \cdot k_S \quad (78)$$

$$k_{\text{OBS}} \cdot \frac{t_R}{t_0} = k_M + k' \cdot k_S \quad (79)$$

k_{OBS} : Beobachtete mittlere Reaktionsgeschwindigkeit; $t_{M/S}$: Aufenthaltszeit des Analyten in der mobilen/stationären Phase; $k_{S/M}$: Reaktionsgeschwindigkeit in der mobilen/stationären Phase; t_R : Systemtötzeit korrigierte Retentionszeit; t_0 : Systemtötzeit korrigierte Tötzeit der Trennsäule.

Die Grundidee für die Herleitung ist, dass das Verhältnis der mittleren Aufenthaltszeit in der jeweiligen Phase durch den Retentionsfaktor gegeben ist.^[136, 235] Im Extremfall bei keiner Retention auf der Trennsäule ($k'=0$ und $t_R=t_0$) befindet sich der Analyt ausschließlich in der mobilen Phase und die Gleichung 79 vereinfacht sich zu der folgenden Gleichung 80.

$$k_{\text{OBS}} = k_M \quad \text{für:} \quad t_R = t_0 \quad || \quad k' = 0 \quad (80)$$

Für unendlich große Retentionszeiten ($k' \rightarrow \infty$) dagegen ist die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit gleich der Geschwindigkeit der Reaktion in der stationären Phase (k_S), da sich die Gleichung 79 zu der Gleichung 81 vereinfacht.

$$k_{\text{OBS}} = k_S \quad \text{für:} \quad t_R \rightarrow \infty \quad (81)$$

Mit Hilfe der erläuterten Theorie lassen sich die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten hinreichend beschreiben. Als Beispiel sind die Auftragungen nach Gleichung 79 für den beobachteten Zerfall des Komplexes $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ für die Trenntemperaturen von 30 bis 60°C in Abbildung 5.2.13 dargestellt. Darin lässt sich ein deutlicher linearer Zusammenhang feststellen, wodurch die Theorie bekräftigt wird. Dabei entsprechen die Schnittpunkte mit der y-Achse der an die Messpunkte angepassten Geraden der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit in der mobilen Phase (k_M) und der Anstieg der Geraden der Reaktionsgeschwindigkeit in der stationären Phase (k_S) nach Gleichung 79.

In der Tabelle 5.2.6 sind die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten für die mobile und die stationäre Phase aufgelistet, die über die Auftragung nach Gleichung 79 für die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen und Trenntemperaturen erhalten werden konnten. Außerdem ist zu beobachten, dass die Anpassung für kleine Zerfallsgeschwindigkeiten von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$, welche bei niedrigen Reaktionstemperaturen vorliegen, schlechter ist als für höhere Temperaturen. Dies lässt sich mit einem höheren relativen Fehler bei der Bestimmung von kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten mittels der Simulation erklären. Weiterhin ergibt sich aus den Messdaten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in der

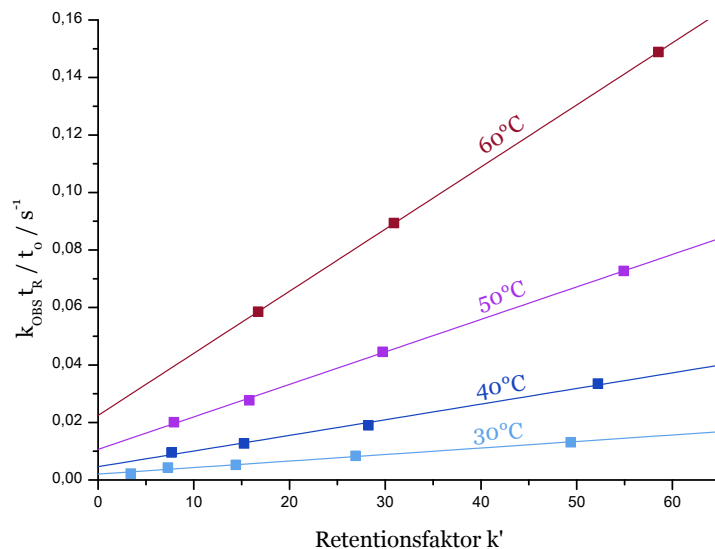


Abbildung 5.2.13: Auftragung von $k_{\text{OBS}} \cdot \frac{t_R}{t_0}$ gegen den Retentionsfaktor k' am Beispiel der Eluentkonzentrationsvariation bei einer Trenntemperatur von 30, 40, 50 und 60°C.

Messparameter: Säule STAR ION A300 2x100 mm; Eluent 7-30 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Modelllösung Al:edta:F (1:1,25:1) 10 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Al; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

mobilen Phase im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit in der stationären Phase um den Faktor von rund 10 größer ist. Das entspricht der Erwartung, dass die Reaktion aufgrund der höheren Diffusionsgeschwindigkeit in der mobilen Phase schneller abläuft.

Tabelle 5.2.6: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ in der mobilen (k_M) und stationären Phase (k_S), erhalten aus der Auftragung der durch Simulation erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen und Reaktionstemperaturen nach Gleichung 79 mit Bestimmtheitsmaß der Anpassung.

Temperatur / °C	k_M / s^{-1}	k_S / s^{-1}	k_M/k_S	R^2
2	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	16,3	0,979
10	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	18,5	0,961
20	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	11,9	0,961
30	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$2,27 \cdot 10^{-4}$	9,0	0,984
40	$4,63 \cdot 10^{-3}$	$5,44 \cdot 10^{-4}$	8,5	0,992
50	$1,065 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$	9,4	0,999
60	$2,246 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$	10,4	0,999

Aus diesen Daten lassen sich über einen EYRING-Plot die Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien bestimmen. Der EYRING-Plot für die Zerfallsreaktion (vgl. Gleichung 71 auf Seite 91) von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ in der mobilen und stationären Phase ist in der Abbildung 5.2.14 dargestellt. Dabei gilt als Einschränkung, dass die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten nur für die Reaktion bei einem pH-Wert von 4 des Eluenten gelten.

Die Feststellung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit, die bei der chromatographischen Trennung gemessen werden kann, abhängig vom Retentionsfaktor und den Reaktionsgeschwindigkeiten

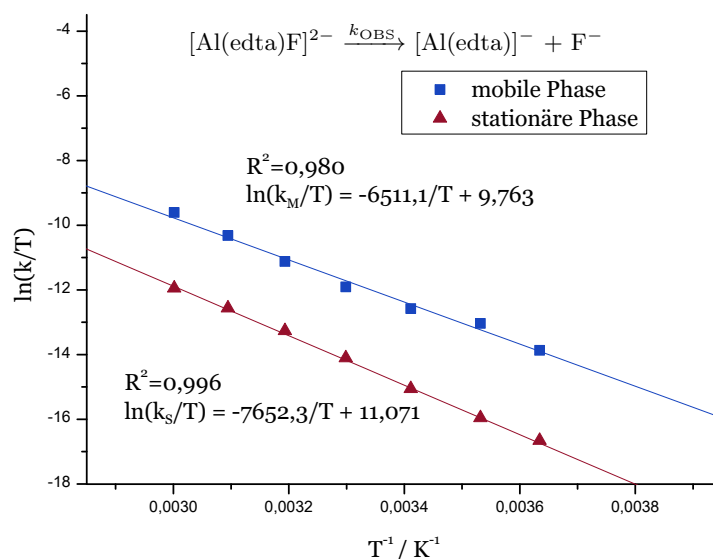


Abbildung 5.2.14: EYRING-Plot der ermittelten Zerfallsreaktion von $[Al(edta)F]^{2-}$ für die stationäre und die mobile Phase.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Modelllösung Al:edta:F (1:1,25:1) $10 \frac{mg}{kg}$ Al; Detektor ICP-MS m/z=27.

Tabelle 5.2.7: Über die EYRING-Gleichung bestimmte Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien der mobilen und stationären Phase bei einem pH-Wert des Eluenten von 4.

	mobile Phase	stationäre Phase
Anstieg	-6511,1 K	-7652,3 K
Achsenabschnitt	9,763	11,071
$\Delta_R H^\ddagger$	$54,1 \pm 3,1 \frac{kJ}{mol}$	$63,6 \pm 1,6 \frac{kJ}{mol}$
$\Delta_R S^\ddagger$	$-113,2 \pm 10,3 \frac{J}{K \cdot mol}$	$-107,4 \pm 5,3 \frac{J}{K \cdot mol}$

der mobilen und stationären Phase ist, führt zu einem sehr aufwendigen Verfahren, wenn die dynamische Ionenaustauschchromatographie zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten in Lösungen Verwendung finden soll. Mehrere Chromatogramme mit unterschiedlichen Retentionszeiten des Edukts der Reaktion - durch Variation der Eluentkonzentration - müssen gemessen werden und mit Hilfe der Simulation die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt werden. Aus diesen Daten können wie gezeigt die Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilreaktionen in mobiler und stationärer Phase abgeleitet werden.

Die These, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in der mobilen und der stationären Phase unterschiedlich ist und deshalb bei verschiedenen Eluenten unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen werden können, muss jedoch durch weitere Experimente bestätigt werden. Die guten Linearitäten, die sich bei den Auftragungen nach Gleichung 79 wie z.B. in Abbildung 5.2.13 zeigen, kann nur als ein zur These passendes Indiz gewertet werden, da die Auftragung nach Gleichung 79 durch die unterschiedlichen Retentionszeiten immer eine

Steigung aufweist. Ebenso ist es denkbar, dass mehrere Effekte sich gegenseitig überlagern und somit kein Haupteffekt für die Beobachtung zu bestimmen ist. Weitere Untersuchungen zur Bestätigung und Untermauerung der These unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten in mobiler und stationärer Phase werden in Abschnitt 5.2.5 ab Seite 120 beschrieben.

Austauscherkapazität

Eine weitere Fragestellung, die es zu untersuchen gilt, ist der Einfluss der Austauscherkapazität auf die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit. Dafür wurde zusätzlich zum Anionenaustauschermaterial STAR ION A300 der Anionenaustauscher METROSEP CARB 2 verwendet, der eine deutlich höhere Austauscherkapazität besitzt. Für die Untersuchungen mussten höher konzentrierte NH_4NO_3 -Eluenten eingesetzt werden, damit ausreichend geringe Retentionszeiten der Komplexe erreicht werden können, um zum einen die Messzeit kurz zu halten und zum anderen eine messbare „Reaktionswanne“ aufgrund des Komplexzerfalls im Chromatogramm zu erhalten, die sich deutlich vom Untergrund unterscheidet, um eine Auswertbarkeit zu gewährleisten.

Auch für den Anionenaustauscher mit höherer Kapazität wurden die effektiven Ladungen der Analyten bestimmt. Dafür wurden die Eluentkonzentrationen von 60 bzw. 100 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (NH_4NO_3 pH 4) vermessen. Dabei ergibt sich für die effektive Ladung von $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ ein Wert von $-0,98$ und für $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ eine Ladung von $-1,84$. Diese Werte sind vergleichbar mit den bestimmten Ladungen des STAR ION A300 Anionenaustauschermaterials, wie es in der Tabelle 5.2.8 zu entnehmen ist (vgl. Abbildung 5.2.3).

Tabelle 5.2.8: Bestimmte effektive Ladungen für $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ und $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ im Vergleich der zwei verwendeten Anionenaustauschern, bestimmt nach Gleichung 6 bei einer Trenntemperatur von 20°C .

Komplex	Ladung	
	STAR ION A300	METROSEP CARB 2
$[\text{Al}(\text{edta})]^-$	$-0,96$	$-0,98$
$[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$	$-1,80$	$-1,84$

Für die Eluentkonzentration von 60 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ konnte über das Simulationsverfahren eine Reaktionsgeschwindigkeit für die Trenntemperatur von 20°C mit $0,0002\text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Diese ist in der Größenordnung vergleichbar mit der Geschwindigkeit von $0,00013\text{ s}^{-1}$, die bei gleicher Trenntemperatur mit dem 10 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Eluenten auf der STAR ION A300 bestimmt werden konnte. Aufgrund der hohen Retentionszeiten von mehr als 30 Minuten wurde bei diesen Trennbedingungen auf weitere kinetische Untersuchungen verzichtet. Bei der Verwendung des 100 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ konzentrierten Eluenten zur Reduktion der Retentionszeit war wegen der geringen Trennung der Spezies $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ und $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ keine Auswertung der Reaktionsgeschwindigkeit möglich.

5.2.4 Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit durch on-column Peak-Parking Experimente

Im vorangegangenen Abschnitt wurde schon der Einfluss der Flussrate auf die bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit während der Trennung untersucht und es konnte kein signifikanter Unterschied der ermittelten Geschwindigkeit festgestellt werden. Wenn nun der Eluentfluss für einen gewissen Zeitraum unterbunden wird, wie es bei on-column Peak-Parking Experimenten geschieht, so müsste sich erwarten lassen, dass ebenfalls kein signifikanter Unterschied in der bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit messbar ist. Durch dieses Experiment ist es möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit ohne das Simulationsskript zu bestimmen, da sich ein zusätzliches Signal des Zerfallsproduktes durch das Anhalten des Eluentflusses im Chromatogramm ausbildet, dessen Größe durch Integration zu bestimmen ist. Das Simulationsskript wird nicht benötigt, wodurch zusätzlich eine Überprüfung der Ergebnisse des Skriptes ermöglicht wird.

Der Versuchsaufbau ist in der Abbildung 5.2.15 schematisch dargestellt. Durch das Schalten des 6-Wege-Ventils kann der Eluentfluss zu einer beliebigen Zeit auf der chromatographischen Trennsäule angehalten werden. Die reaktiven Komponenten, die sich auf der Trennsäule befinden, werden weiterhin reagieren, jedoch werden Edukte und Produkte nicht mehr voneinander getrennt. Nach dem Zurückschalten des 6-Wege-Ventils wird der chromatographische Prozess wieder ablaufen und eine Trennung der entstandenen Edukte und Produkte herbeiführen.

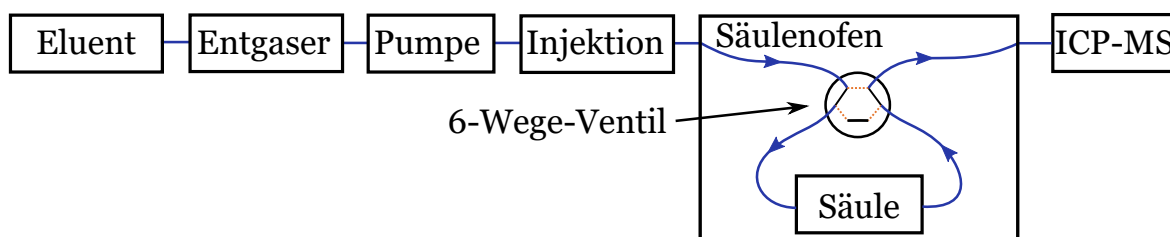


Abbildung 5.2.15: Schematischer Aufbau des chromatographischen Systems mit 6-Wege-Ventil zum Stoppen des Eluentflusses während der chromatographischen Trennung.

Für das untersuchte kinetische System kann erwartet werden, dass ein zusätzlicher Peak im Chromatogramm detektierbar ist. Dieser Peak entspricht der Menge an $[\text{Al}(\text{edta})]^-$, welches beim Anhalten des Eluentflusses aus dem $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Komplex auf der Trennsäule entstanden ist. Je höher die Trenntemperatur und je länger die Stopp-Zeit, desto größer sollte die Fläche dieses Signals werden.

Neben der passenden Wahl der Dauer des Stopps des Eluenten und der Temperatur ist auch die Startzeit des Stopps von entscheidender Bedeutung für die Auswertbarkeit der gemessenen Chromatogramme. Diese Startzeit muss so gewählt werden, dass eine ausreichende Trennung der Komponenten auf der Trennsäule bereits erfolgt ist und zusätzlich beim Aufschalten des Eluentflusses nach dem Stopp noch ausreichend Trennung der Analyten erfolgen kann.

In einem ersten Experiment wird daher untersucht, wie sich unterschiedliche Startzeitpunkte auf das gemessene Chromatogramm auswirken. Die gemessenen Chromatogramme für den Stopp des Eluentflusses nach 90 s, 300 s, 380 s, 480 s und 600 s sind in der Abbildung 5.2.16

dargestellt. Für einen Vergleich mit einem Chromatogramm, welches sich ohne einen Stopp des Eluentflusses ergibt, wird auf die Abbildung 5.2.2 auf der Seite 88 verwiesen.

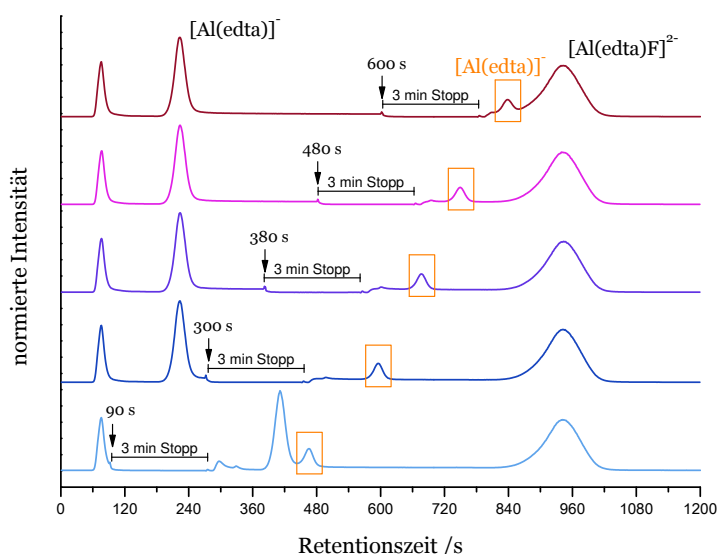


Abbildung 5.2.16: Chromatogramme der Al(edta)F-Modelllösung mit jeweils 3 Minuten Stoppzeit bei unterschiedlichen Zeitpunkten des Stopps des Eluentflusses. Der während des Stopps des Eluentflusses entstandene Peak ist orange markiert.

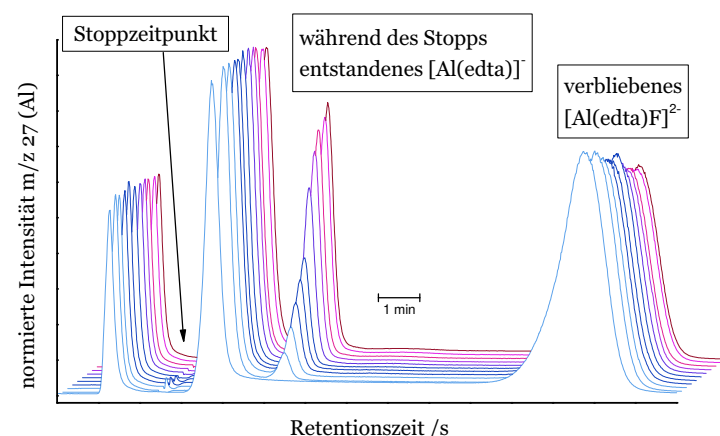
Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Modelllösung Al:edta:F (1:1,25:1) 10 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Al; Eluent 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$; Trenntemperatur: 30°C.

Je zeitiger der Startpunkt des Stopps gewählt wird, desto näher liegt der Peak, der in der Stoppzeit gebildet wird, an dem $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ -Signal, welches schon in der Probe/Modelllösung vorliegt. Je später der Zeitpunkt des Stopps gewählt wird, umso näher liegt der Peak an dem $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Signal. Das Signal, welches durch den Stopp entsteht, ist in der Abbildung 5.2.16 orange markiert. Außerdem kann beobachtet werden, dass der zusätzlich entstandene Peak mit späterem Startzeitpunkt des Stopps kleiner wird, da für die Reaktion aufgrund des nicht unterdrückbaren Zerfalls von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ während der chromatographischen Trennung weniger $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ als Edukt zur Verfügung steht.

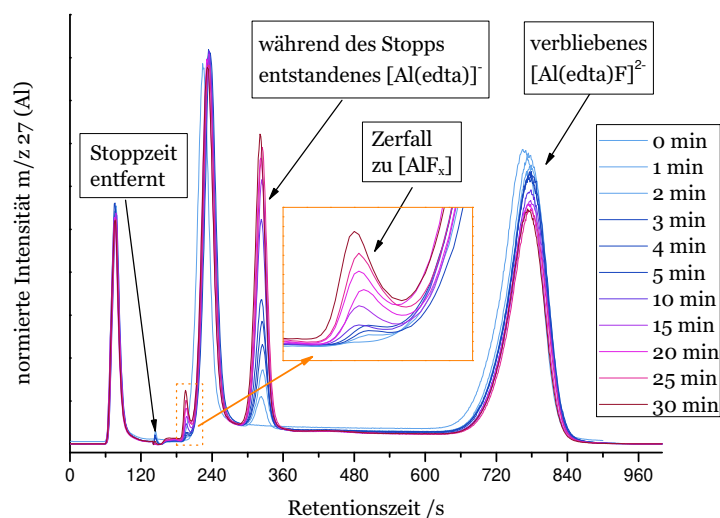
Die Verschiebung des Signals für das im Stopp gebildete $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ ist zu erwarten und abhängig von der zur Verfügung stehenden restlichen Trennsäulenlänge nach dem Stopp, um das gebildete $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ vom Edukt $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ abzutrennen.

Als optimaler Zeitpunkt wurde für die weiteren Messungen der Start des Stopps nach 140 s durchgeführt, da dies den günstigsten Kompromiss aus möglichst frühem Stopp und ausreichender Trennung der Signale im Chromatogramm darstellt. Durch die frühe Unterbrechung des Eluentflusses liegt viel von dem Edukt $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ zu Beginn des Stopps vor, wodurch eine hohe Stoffmenge an Produkt gebildet wird. Besonders bei höheren Trenntemperaturen ist dies entscheidend, da neben der Reaktion während des Stopps zusätzlich auch die Zerfallsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ während des Trennprozesses stattfindet, die naturgemäß nicht unterbunden werden kann.

Zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit mit diesem experimentellen Aufbau wurden Messungen bei unterschiedlichen Trenntemperaturen und unterschiedlich langen Stoppzeiten durchgeführt. Die Abbildung 5.2.17 zeigt die Chromatogramme, die bei unterschiedlicher Dauer des Stopps bei einer Trenntemperatur von 30°C erhalten werden konnten. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Stoppzeit aus der Zeitachse der Chromatogramme entfernt. Das Detektorsignal, welches während des Stopps aufgezeichnet wurde, trägt keine Information.



(a)

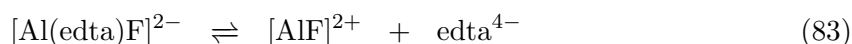
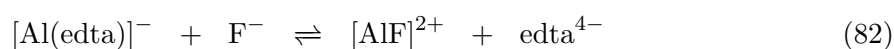


(b)

Abbildung 5.2.17: Normierte Chromatogramme der Reaktion auf der Trennsäule mit Unterbrechung des Eluentflusses für 0 bis 30 min bei einer Trenntemperatur von 30°C. Die Stoppzeit wurde aus den Chromatogrammen zur besseren Vergleichbarkeit entfernt. (a) Chromatogramme gezeigt mit x und y-Achsenoffset. (b) Chromatogramme überlagert dargestellt.

Aus den Chromatogrammen (Abbildung 5.2.17 (b)) lässt sich deutlich ablesen, dass die Signalfäche des in der Stoppzeit entstandenen $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ mit zunehmender Stoppzeit, welche der Reaktionszeit für den Zerfall entspricht, ansteigt. Ohne den Stopp des Eluentflusses kann an dieser Stelle kein Signal gemessen werden. Im gleichen Maße wie der Anstieg des beschriebenen Peaks nimmt die Signalfäche des verbleibenden $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ ab. Die Signalfächen für das

in der Probe vorhandene $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ und die $[\text{AlF}_x]$ -Spezies bleiben gleich groß. Außerdem wird ersichtlich, dass sich bei höheren Stoppzeiten ein zusätzlicher Peak mit einer sehr kurzen Retentionszeit ausprägt. Dieser Peak bei einer Retentionszeit von rund 200 s (Angabe ohne Stoppzeit) entsteht eindeutig nur während des Stopps, da der Peak, wenn der Eluentfluss nicht angehalten wird, nicht detektiert werden kann. Aufgrund der sehr kurzen Retentionszeit liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass es sich hierbei um eine $[\text{AlF}_x]$ -Spezies handelt, wie sie auch schon in der Modelllösungen selbst vorhanden ist. Während des Stopps und im Besonderen bei höheren Temperaturen wird also auch als Nebenreaktion der edta-Ligand dissoziieren. Unklar ist jedoch, welche konkrete Nebenreaktion der Bildung der $[\text{AlF}_x]$ -Spezies zugrunde liegt. Möglich ist zum einen die Substitution des Liganden von $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ nach Gleichung 82 durch Fluorid oder eine Komplexzerfallsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ nach Gleichung 83.



Wegen der geringen Signalflächen, welche zusätzlich nur bei sehr langen Stoppzeiten deutlich messbar sind, kann eine sehr geringe Bildungsgeschwindigkeit abgeleitet werden. Aus diesem Grund wurde auf eine nähere Betrachtung dieser zu beobachtenden Reaktion in dieser Arbeit verzichtet. Für die Auswertung der Messungen und Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

wurden die Signalflächen von Edukt und Produkt, wie in der Abbildung 5.2.18 schematisch gezeigt, aus den Chromatogrammen bestimmt. Von Interesse ist das Konzentrationsverhältnis von $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ zu $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ zum Zeitpunkt, an dem der Eluentfluss wieder aktiviert wird. Die Signalfläche von $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ wird über die Integration des Peaks bis zur Basislinie bestimmt. Der $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Anteil dagegen setzt sich aus einem Teil der „Reaktionswanne“ und dem $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Peak zusammen, da die in Abbildung 5.2.18 schraffierte „Reaktionswanne“ erst nach dem Anschalten des Flusses während der chromatographischen Trennung aus dem zerfallenden $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Peak gebildet wird. Die doppelt schraffierte Fläche in Abbildung 5.2.18 steht in Relation zu der Menge an $[\text{Al}(\text{edta})]^-$, welche schon vor dem Anhalten des Eluentflusses durch den Zerfall während der chromatographischen Trennung entstanden ist.

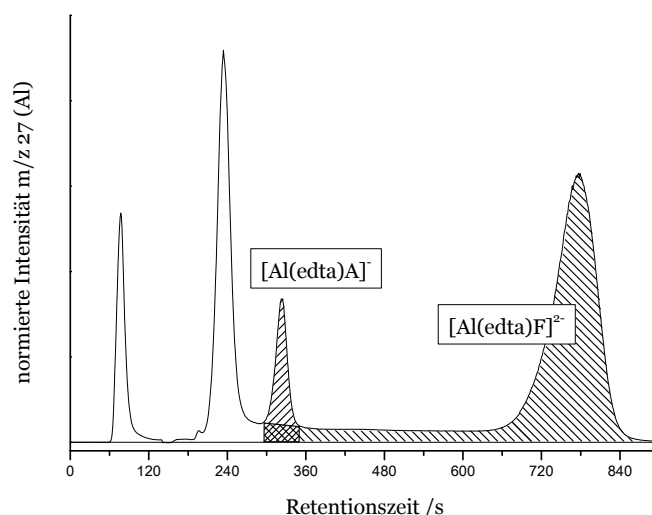


Abbildung 5.2.18: Schematische Darstellung des Integrationsverfahrens im gemessenen Chromatogramm zur Bestimmung der $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ zu $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Verhältnisse, die nach der Stoppzeit auf der Trennsäule vorliegen.

Durch Messungen und Auswertung nach diesem Verfahren lassen sich die Zerfallsgeschwindigkeiten des Komplexes $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ für verschiedene Temperaturen bestimmen. Der gemessene Reaktionsfortschritt für unterschiedliche Temperaturen lässt sich der Abbildung 5.2.19 entnehmen, in der der verbleibende $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Anteil beim Zuschalten des Eluentflusses gegen die Reaktionszeit (Stoppzeit) aufgetragen ist.

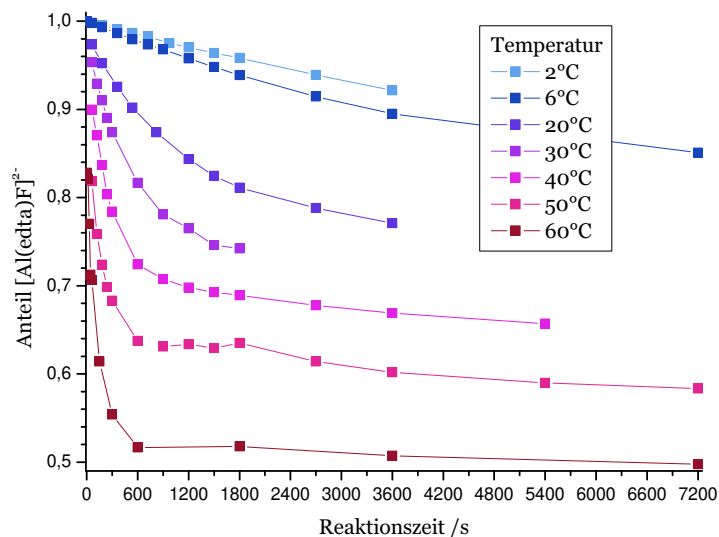
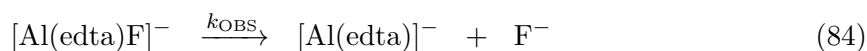


Abbildung 5.2.19: Relativer Anteil von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ beim Zuschalten des Eluentflusses in Abhängigkeit von der Reaktionszeit/Stoppzeit des Eluentflusses (Messpunkte einer Temperatur sind zur besseren Übersicht durch eine Gerade verbunden).

Für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich die Anfangssteigung der Geraden verwenden. Dies ist möglich, da zu Beginn der Stoppzeit hauptsächlich $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ vorliegt und nur die Zerfallsreaktion nach Gleichung 84 ablaufen kann.



Die bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten über die Anfangssteigung sind in der Tabelle 5.2.9 zusammengefasst.

Tabelle 5.2.9: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ während des Anhaltens des Flusses bei der chromatographischen Trennung über die Methode der Anfangssteigung.

Temperatur	$k_{\text{OBS}} / \text{s}^{-1}$
2°C	$2 \cdot 10^{-5}$
6°C	$4 \cdot 10^{-5}$
20°C	$1,5 \cdot 10^{-4}$
30°C	$3,1 \cdot 10^{-4}$
40°C	$5,5 \cdot 10^{-4}$
50°C	$1,09 \cdot 10^{-3}$
60°C	$1,94 \cdot 10^{-3}$

Mit diesen kinetischen Daten kann ein EYRING-Plot erstellt werden, der in der Abbildung 5.2.20 gezeigt ist.

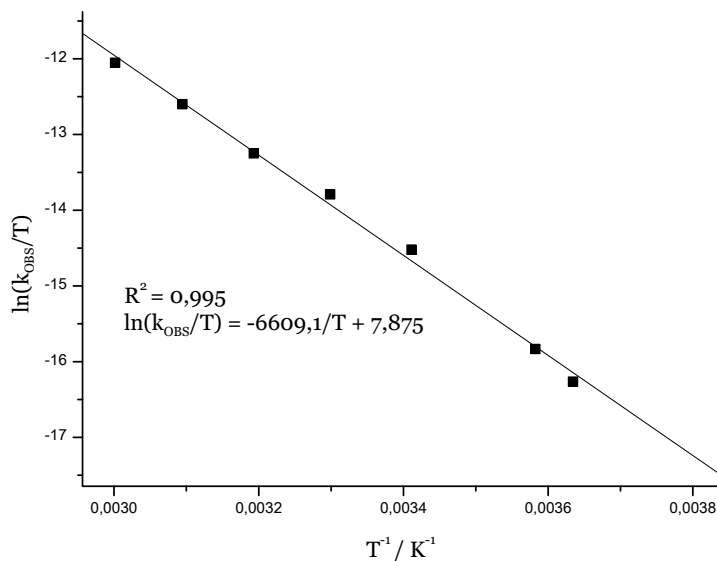


Abbildung 5.2.20: Eyring-Plot der Zerfallsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ durch Bestimmung der Zerfallsprodukte während des Zerfalls auf der Trennsäule ohne Eluentfluss.

Für lange Reaktionszeiten wird eine Verringerung der Reaktionsrate beobachtet (vgl. Abbildung 5.2.19). Dies lässt sich durch die Reversibilität der Reaktion 84 begründen. Die bimolekulare Rückreaktion (vgl. Gleichung 67 und 68) findet zusätzlich mit fortschreitender Reaktion statt und es bildet sich ein chemisches Gleichgewicht aus. Durch Anpassung des theoretischen Reaktionsfortschritts an die Messdaten, lassen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten

für die Hin- und Rückreaktion für den pH-Wert von 4, bei dem alle Messungen durchgeführt wurden, bestimmen.

$$\frac{dc_{[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}}}{dt} = k_{\text{Bildung}} \cdot c_{[\text{Al}(\text{edta})]^{-}} \cdot c_{\text{F}^{-}} - k_{\text{Zerfall}} \cdot c_{[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}} \quad (85)$$

Die Änderung der Konzentration von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ mit der Reaktionszeit lässt sich durch die Differenzialgleichung 85 beschreiben. Der benötigte Anfangswert kann daraus abgeleitet werden, dass zu Beginn der Reaktion, dem Startzeitpunkt des Stopps, das über die Integrale bestimmte Verhältnis von $[\text{Al}(\text{edta})]^{-}$ und $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ vorliegt. Außerdem ist die Konzentration des $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Peaks auf der Trennsäule eine entscheidende Größe für die Berechnung der Reaktionsrate der bimolekularen Reaktion. Die Konzentration wurde aus dem Verhältnis des Gesamtintegrals des Chromatogramms zu dem Gesamtintegral der Reaktanten (alle schraffierten Flächen in Abbildung 5.2.18) und der aufgegebenen Gesamtkonzentration der Probe bestimmt. Es ist darauf hinzuweisen, dass dieses Verfahren fehlerbehaftet ist und die Konzentration zu hoch ansetzt, da die Konzentrationsverteilung auf der Trennsäule beim Anhalten des Eluentflusses nicht bekannt ist. Durch die chromatographischen Prozesse der Peakverbreiterung fällt die Konzentration im Vergleich zu aufgegebenen Messlösung in der Probenschleife auf der Trennsäule geringer aus. Daraus folgt, dass für die mit dieser Methode bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten der Komplexbildungsreaktion ein zu kleiner Wert erhalten wird.

Über eine numerische Lösung der Differenzialgleichung wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion bestimmt, die in der Tabelle 5.2.10 aufgelistet sind. Die an die Messwerte angepassten Differenzialgleichungen für die jeweiligen Temperaturen sind in der Abbildung 5.2.21 graphisch dargestellt.

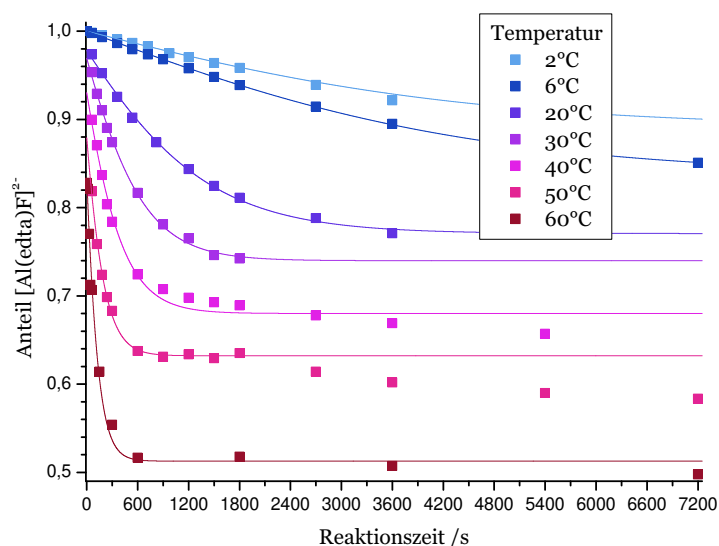


Abbildung 5.2.21: Relativer Anteil von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ beim Zuschalten des Eluentflusses in Abhängigkeit von der Reaktionszeit/Stopppzeit des Eluentflusses mit der jeweiligen Anpassung über die Differenzialgleichung 85.

Es wird erwartet, dass sich für lange Reaktionszeiten ein chemisches Gleichgewicht zwischen der Spezies $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ und $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ ausbildet, jedoch kann dies nicht beobachtet werden. Der Anteil an $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ nimmt mit steigender Reaktionszeit stetig ab, sodass für die Anpassung über die Differenzialgleichung nur die Messwerte bis 1800 s Reaktionszeit verwendet wurden. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten liegt in der Peakverbreiterung durch Diffusion während des Stopps begründet, wodurch die Konzentration mit der Zeit geringer wird. Eine niedrigere Konzentration der Edukte führt zu einer Verringerung der bimolekularen Bildungsreaktion. Dadurch verschiebt sich das chemische Gleichgewicht zugunsten von $[\text{Al}(\text{edta})]^-$.

Tabelle 5.2.10: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ unter Berücksichtigung der Bildungsreaktion (Rückreaktion) während des Anhaltens des Flusses bei der chromatographischen Trennung.

Temperatur	Komplexzerfall $k_{\text{OBS}} / \text{s}^{-1}$	Komplexbildung $k_{\text{OBS}} / \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$
2°C	$2 \cdot 10^{-5}$	7,32
6°C	$4 \cdot 10^{-5}$	4,58
20°C	$1,5 \cdot 10^{-4}$	12,48
30°C	$3,0 \cdot 10^{-4}$	18,08
40°C	$6,2 \cdot 10^{-4}$	30,08
50°C	$1,19 \cdot 10^{-3}$	53,61
60°C	$2,01 \cdot 10^{-3}$	88,16

Die Geschwindigkeitskonstanten, die mittels Differenzialgleichung bzw. über die Anfangssteigung bestimmt werden konnten, zeigen eine gute Übereinstimmung. In Abbildung 5.2.22 sind die über die beiden Methoden bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten zum besseren Vergleich gegeneinander aufgetragen. Es kann festgestellt werden, dass für die Bestimmung über die Anfangssteigung mit steigender Temperatur etwas niedrigere Geschwindigkeiten im Vergleich zur Methode der Anpassung der Differenzialgleichung bestimmt werden können.

Dies ist jedoch nicht unerwartet und liegt in der Tatsache begründet, dass zum definierten Startpunkt der Reaktion nicht ausschließlich $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ vorliegt, sondern aufgrund des nicht zu unterbindenden Zerfalls während der Trennung eine Mischung aus $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ und $[\text{Al}(\text{edta})]^-$. Dadurch kann die Bildung von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ am Anfang nicht vernachlässigt werden. Dies ist aber die Bedingung, damit über die Methode der Anfangssteigung korrekte Werte ermittelt werden können. Mit steigender Temperatur wird zum Zeitpunkt des Stopps eine größere Konzentration an $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ vorliegen, wodurch die bimolekulare Bildungsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ einen größeren Einfluss auf die zu beobachtende Speziesverteilung nach den verschiedenen Stoppzeiten/Reaktionszeiten ausübt. Dadurch wird die bestimmte Anfangssteigung geringer ausfallen. Für die Auswertung über die Anpassung der Differenzialgleichung kann das Verhältnis von $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ zu $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ zu Beginn des Stopps berücksichtigt werden. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind dann als passender einzuschätzen.

Zum Vergleich der Chromatogramme, die bei unterschiedlichen Temperaturen erhalten wurden,

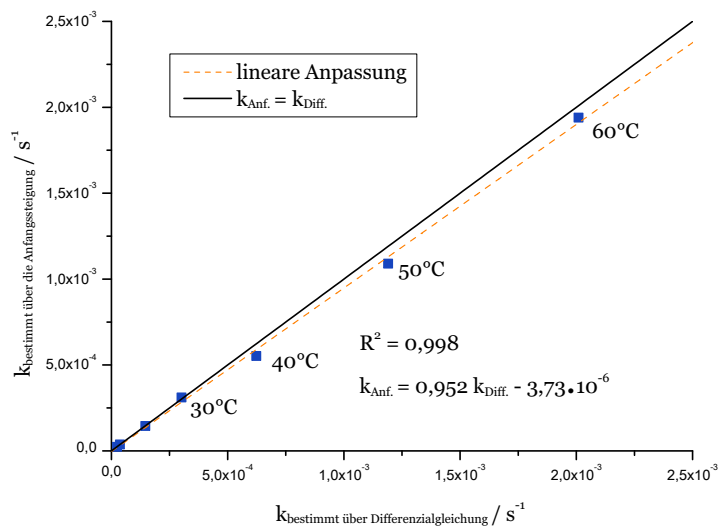


Abbildung 5.2.22: Vergleich der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten über die Anfangssteigungs- und Differenzialgleichungs-Methode.

sind in der Abbildung 5.2.23 die Chromatogramme aufgetragen, die bei einer Eluent-Stoppzeit von 1 Minute gemessen werden konnten. Deutlich sichtbar ist der Anstieg des Peaks bei einer Retentionszeit von rund 380 s, der dem $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ entspricht, welches bei der Reaktion während des Stopps entsteht, auf dem die Messung beruht (vgl. Abbildung 5.2.18).

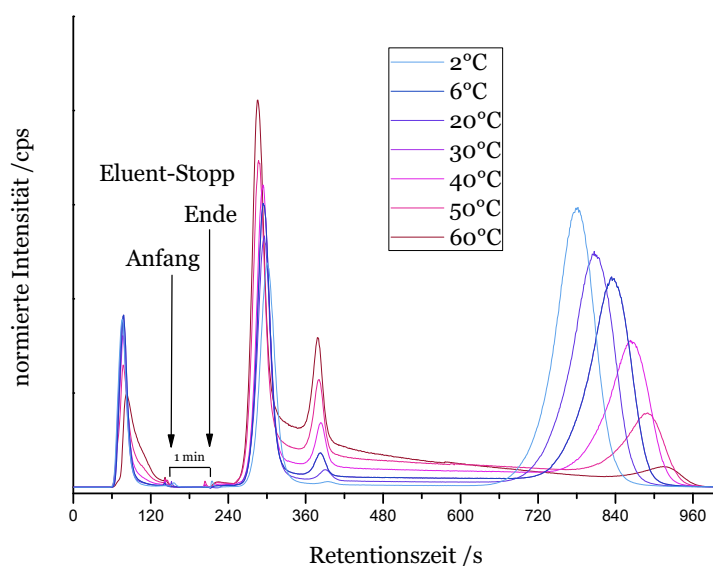


Abbildung 5.2.23: Vergleich der Chromatogramme für unterschiedliche Trenntemperaturen und einer Stoppzeit von einer Minute.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Modelllösung Al:edta:F (1:1,25:1) $10 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Al; Eluent $15 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Ebenso wird erkennbar, dass die „Reaktionswanne“, die aufgrund der unvermeidlichen Reaktion auf der Trennsäule entsteht (vgl. Abbildung 5.2.4), mit zunehmender Temperatur größer ausgeprägt ist. Die „Wanne“ wird hauptsächlich durch $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ gebildet und beeinflusst

damit die Startzusammensetzung während des Stopps, wie vorangegangen beschrieben. Die Ergebnisse der kinetischen Daten, die mit den geschilderten on-column Peak-Parking-Experimenten bestimmt wurden, müssten identisch sein mit denen, die über die Simulation des dynamischen Chromatogramms erhalten werden können. Dazu ist in der Abbildung 5.2.24 der EYRING-Plot der bestimmten Zerfallsreaktionsraten beider Methoden aufgetragen, zum einen mit den Reaktionsgeschwindigkeiten, die bei einer Eluentkonzentration von $15 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 über die Anpassung der Simulation an die Messdaten des dynamischen Chromatogramms erhalten werden konnten. Zum anderen die Daten aus diesem Abschnitt, die über die Auswertung der Peak-Parking-Experimente mittels der Anpassung der Differenzialgleichung an die Messdaten erhalten wurden.

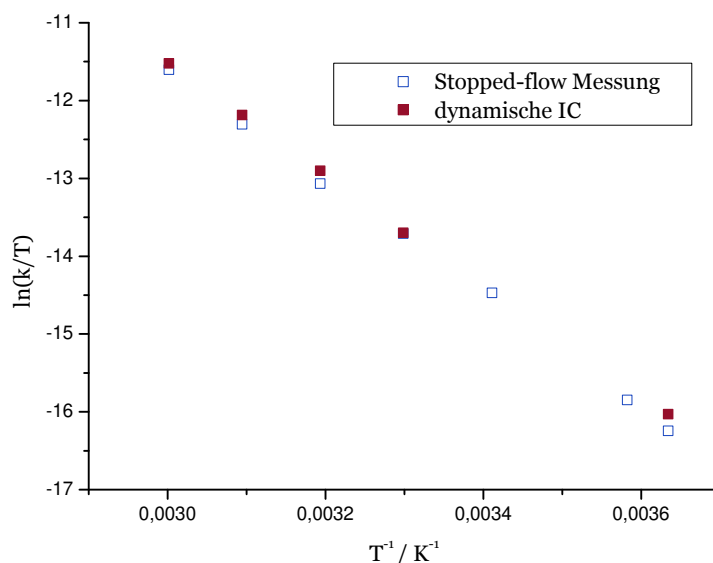


Abbildung 5.2.24: Vergleich der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten über den EYRING-Plot der Messungen aus Simulationsanpassung und Reaktion auf der Trennsäule ohne Eluentfluss.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Modelllösung Al:edta:F (1:1,25:1) $10 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Al; Eluent $15 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Daraus lässt sich ableiten, dass über die beiden gezeigten Methoden gleiche Ergebnisse für die Reaktionsgeschwindigkeit des Komplexzerfalls von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ bestimmt werden können. Diese Feststellung bestätigt, dass das in dieser Arbeit vorgestellte Simulationsverfahren zur Auswertung von dynamischen Chromatogrammen korrekte Ergebnisse liefert, da durch eine andere Methode die Ergebnisse bestätigt werden konnten.

Zum Vergleich wurden explizit nur die Experimente herangezogen, die bei der gleichen Eluentkonzentration von $15 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 und einem pH-Wert von 4 aufgenommen wurden. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass während der Reaktion auf der Trennsäule bei der dynamischen Chromatographie sowie bei den on-column Peak-Parking-Experimenten die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase des Edukts vorliegt, wodurch sich die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit in beiden Experimenten gleicht. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um die These über die Ursache der Abhängigkeit der bestimmten Reaktions-

geschwindigkeiten von der Eluentkonzentration bei der dynamischen Chromatographie durch unterschiedliche Reaktionsraten in mobiler und stationärer Phase bestätigen zu können.

Wenn die Bildung von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ nach den Gleichungen 67 und 68 abläuft und damit bimolekular ist, wie es schon durch die gute Anpassung der Messergebnisse über die schon beschriebene Differenzialgleichung (Gleichung 85) gezeigt werden konnte, dann müsste sich auch ein Einfluss der injizierten Probenkonzentration auf den Kurvenverlauf des Komplexzerfalls zeigen. Da bei niedrigeren Eduktkonzentrationen eine bimolekulare Reaktion langsamer abläuft, sollte sich ein Kurvenverlauf bei der Verfolgung der Reaktion auf der Trennsäule zeigen, bei dem sich über die Reaktionszeit zum einen schneller und zum anderen größere relative Anteile des Zerfallsprodukts $[\text{Al}(\text{edta})]^{-}$ bilden.

Für die experimentelle Untersuchung wurden Modelllösungen mit 5, 10 und 20 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Aluminium verwendet (vgl. Tabelle 7.6.2 im Anhang) und jeweils Experimente mit unterschiedlichen Stoppzeiten des Eluentflusses bei einer Temperatur der Trennsäule von 303 K zur Kinetikbestimmung durchgeführt. In der Abbildung 5.2.25 sind die erhaltenen Konzentrationsverhältnisse von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ zu $[\text{Al}(\text{edta})]^{-}$ gegen die Stoppzeit/Reaktionszeit aufgetragen.

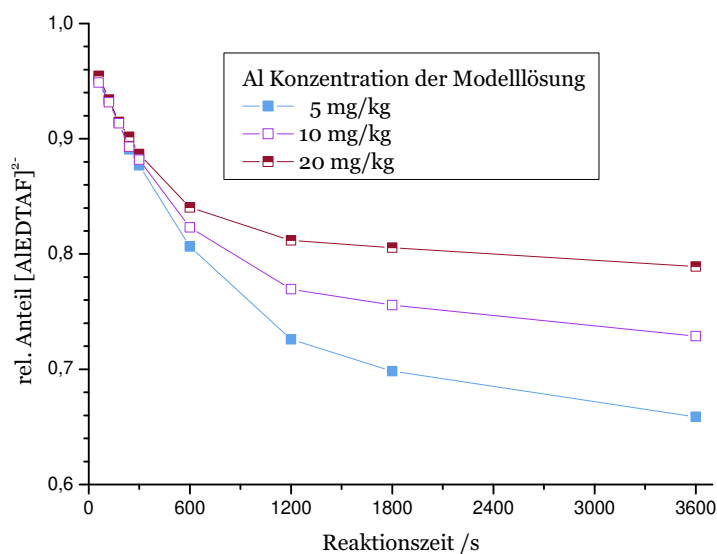


Abbildung 5.2.25: Auftragung des gemessenen $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Anteils gegen die Reaktionszeit bei der Reaktion auf der Trennsäule für unterschiedliche Aluminiumkonzentrationen in den Modelllösungen. Die Messpunkte sind zur besseren Vergleichbarkeit miteinander verbunden.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Modelllösung Al:edta:F (1:1,25:1); Eluent 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$; Trenntemperatur: 30°C.

Die These der Abhängigkeit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit von der Probenkonzentration hat sich bestätigt. Der Anteil an $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ nimmt schneller ab für niedrigere Probenkonzentrationen, da die Zerfallsreaktion relativ zum Edukt $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ für unterschiedliche $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Konzentrationen konstant bleibt, jedoch die bimolekulare Bildungsreaktion durch die niedrigere Konzentration der Edukte F^- relativ zu $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ eine langsamere Reaktionsrate aufweist. Außerdem lässt sich gut erkennen, dass für kurze Reaktionszeiten nahezu gleiche relative Zerfallsgeschwindigkeiten über die Anfangssteigung gemessen werden können, da die bimolekulare Bildungsreaktion durch die niedrigen Eduktkonzentrationen zu Beginn des Stopps nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Beispielhaft sind die erhaltenen Chromatogramme für die Modellösungen mit 5, 10 und 20 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Aluminium mit der Reaktionszeit von 20 Minuten bei 30°C in der Abbildung 5.2.26 gezeigt. Die hohen Retentionszeiten ergeben sich aus der fortlaufenden Zählung der Retentionszeit auch während des Stopps von 20 Minuten/1200 s, in dem keine Retention erfolgt. Gezeigt ist nur der Verlauf des Chromatogramms nach Aufschalten des Eluentflusses.

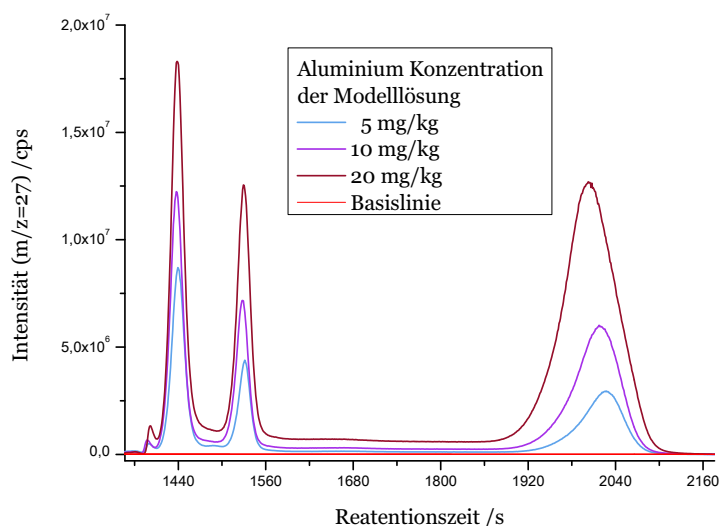


Abbildung 5.2.26: Chromatogrammausschnitte der Reaktion auf der Trennsäule für 20 min von unterschiedlichen Aluminiumkonzentrationen der Modellösungen bei 30°C.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Modellösung Al:edta:F (1:1,25:1); Eluent 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS m/z=27.

Auch die Experimente mit einem Stopp des Eluentflusses lassen sich über das Simulationsskript nachvollziehen. Dafür wird das Simulationsskript angepasst, indem die relative Verschiebung der mobilen Phase gegenüber der stationären Phase für einen definierten Zeitraum unterdrückt wird, wie es in dem Abschnitt 4.5 auf der Seite 58 eingehender beschrieben ist.

Jegliche chromatographischen Effekte, die bei Messungen mit dem ICP-MS detektiert werden können und z.B. auf Druck- bzw. Flussschwankungen zurückzuführen sind, werden jedoch in der Simulation nicht berücksichtigt, wodurch sich Abweichungen zu den Messungen ergeben können.

Die Abbildung 5.2.27 zeigt die Anpassungen der Simulation an die Messdaten, zum einen ohne Anhalten des Eluentflusses **(a)** sowie mit einer 5 minütigen Unterbrechung der Flussrate **(b)** nach 120 s. Die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ in der Simulation wurde auf $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ gesetzt. Dieser Wert wurde aufgrund der Form der „Reaktionswannen“ durch Anpassung der Simulation ohne Stopp ermittelt (vgl. Abbildung 5.2.27**(a)**). Die bimolekulare Bildung von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ aus $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ und F^- wurde mit $18 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$ festgesetzt. Dieser Wert stammt aus den Ergebnissen der on-column Peak-Parking-Experimenten (vgl. Tabelle 5.2.10 Seite 114).

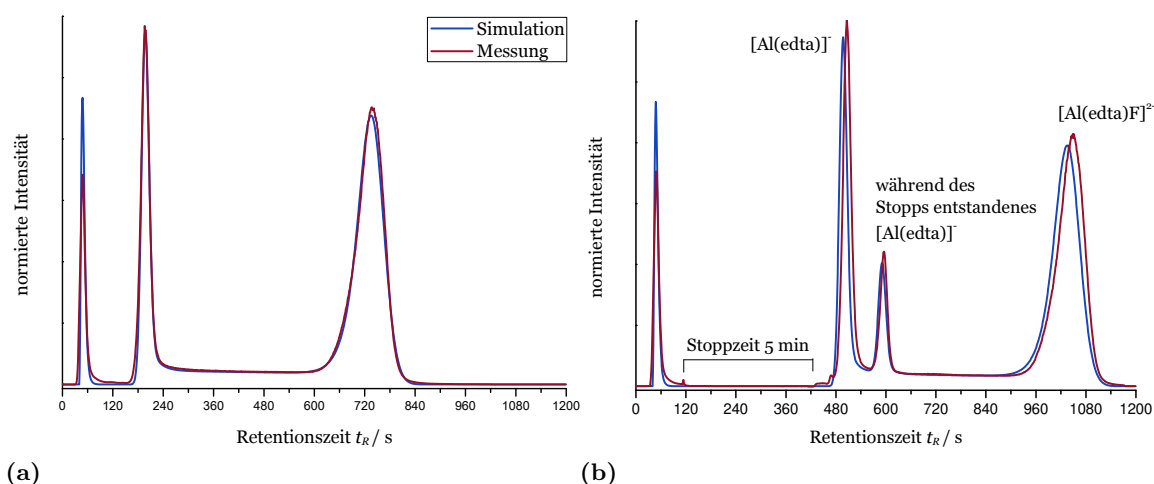


Abbildung 5.2.27: Vergleich der erhaltenen Chromatogramme der Messung und Simulation für die Reaktion auf der Trennsäule für eine Säulentemperatur von 30°C **(a)** ohne Unterbrechung der Flussrate und **(b)** mit einer Stopzeit nach 2 min mit einer Dauer von 5 min.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Eluent $15 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Flussrate: $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Trenntemperatur: 30°C; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Aus dem Vergleich der Anpassungen mit den Messdaten lässt sich ableiten, dass sich auch die on-column Peak-Parking-Experimente mit guter Übereinstimmung simulieren lassen. Die Signalfächen der Aluminiumspezies sind zwischen Simulation und Messung gleich, jedoch zeigt sich, dass eine Retentionszeitverschiebung durch den Stopp des Eluentflusses auftritt, die nicht durch die Simulation berücksichtigt wird. Für alle Signale, die nach dem erneuten Aufschalten des Eluentflusses detektiert werden, ist ein Offset zu längeren Retentionszeiten von rund 10 s messbar. Der Stopp für die Messung dauerte 5 Minuten und auch in der Simulation wurde die Bewegung der mobilen Phase für 5 Minuten ausgesetzt. Der Unterschied in den Retentionszeiten wird sich aufgrund der Änderung der Flussrate beim Schalten des 6-Wege-Ventils ergeben. Neben dem Staudruck, der sich erneut aufbauen muss, wenn der Eluentfluss wieder zugeschaltet wird, ändert sich auch das Phasenverhältnis für die Analyten geringfügig, die sich auf der Trennsäule befinden, wenn der Eluentfluss die Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase nicht mehr beeinflussen kann.

5.2.5 Untersuchungen zur Bestätigung unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten in der mobilen und stationären Phase der Trennsäule

Wie schon in Abschnitt 5.2.3 beschrieben, werden bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen. Die nun folgenden Experimente sollen die These bestätigen, dass aufgrund verschiedener Reaktionsgeschwindigkeiten in der mobilen und stationären Phase, die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit, die mittels dynamischer Chromatographie bestimmt werden kann, aufgrund veränderter Verweilzeiten der Analyten/Edukte in der mobilen und stationären Phase beeinflusst wird (vgl. Gleichung 79).

In einem einfachen Modell des chromatographischen Trennprozesses liegt die Analyt-Fraktion immer verteilt zwischen mobiler und stationärer Phase vor. Das Phasenverhältnis, welches sich im Retentionsfaktor (k') des Analyten widerspiegelt, beeinflusst seine zu messende Retentionszeit. Durch die Temperatur und die Wahl des Eluenten sowie im Besonderen die Eluentkonzentration kann bei der Ionenaustauschchromatographie das Phasenverhältnis und damit die Retentionszeit des Analyten variiert werden. Verlässt ein Analyt die Trennsäule bzw. das Austauschermaterial, so liegt er ausschließlich in der mobilen Phase vor. Diese Tatsache lässt sich zur Überprüfung der beschriebenen These nutzen, indem versucht wird, die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ zu bestimmen, wenn die Reaktion ausschließlich in der mobilen Phase stattfindet. Wird die über die Eluentvariation prognostizierte Reaktionsgeschwindigkeit gemessen (vgl. Abschnitt 5.2.3), so kann die These als bestätigt angesehen werden.

Im Folgenden werden die verschiedenen Experimente und deren Ergebnisse vorgestellt, die das Ziel verfolgen die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ in der Eluentmatrix zu bestimmen.

5.2.6 Reaktive Analyten auf zwei gekoppelten Trennsäulen

Der übliche chromatographische Aufbau, an dem die kinetischen Messungen (d-IC) durchgeführt wurden, ist in der Abbildung 5.2.28 schematisch gezeigt. Um nun die Reaktion gezielt in der mobilen Phase ablaufen lassen zu können, wurde der Aufbau um eine Verbindungskapillare und eine zweite Trennsäule erweitert.

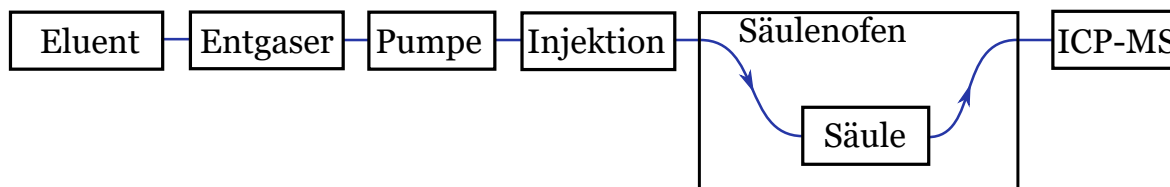


Abbildung 5.2.28: Schematischer Messaufbau der dynamisch-chromatographischen Messungen.

Der Aufbau ist in der Abbildung 5.2.29 dargestellt und orientiert sich an dem Versuchsaufbau, wie er schon von CHU *et al.* verwendet wurde.^[236]

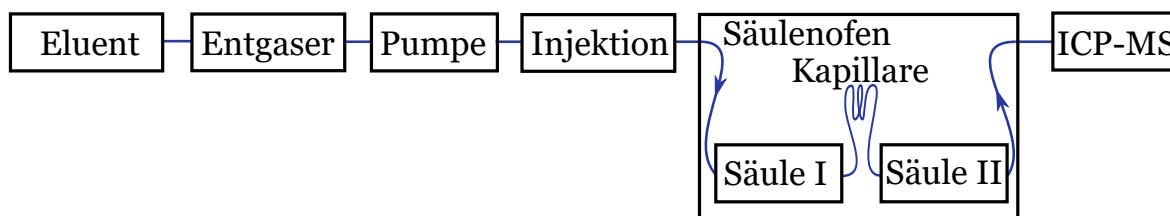


Abbildung 5.2.29: Schematischer Aufbau der Chromatographie mit zwei gekoppelten Trennsäulen und einer Reaktionskapillaren.

Durch den gezeigten Versuchsaufbau gelangt die in der ersten Trennsäule abgetrennte reaktive Spezies in die verbindende Kapillare, wo sich die Spezies ausschließlich in der mobilen Phase befindet. Die weiterhin ablaufende Zerfallsreaktion findet nun ausschließlich in der Eluentmatrix statt, ohne dass eine Auftrennung der Zerfallsprodukte vom Edukt erfolgt. Die zweite Trennsäule analysiert anschließend die in der Kapillare entstandene Speziesverteilung. Überlagert sind diese Prozesse von der kontinuierlichen Zerfallsreaktion, die während der chromatographischen Auftrennung stattfindet.

In der Abbildung 5.2.30 ist ein exemplarisches Chromatogramm dargestellt, welches bei der Verwendung einer Kapillare mit 100 μL Innenvolumen und einer Trenntemperatur von 30°C erhalten werden konnte. Dadurch ergibt sich bei der verwendeten Flussrate von 0,2 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$ eine Reaktionszeit von 30 s in der Kapillare. Im Vergleich zu den Chromatogrammen, die mit nur einer Trennsäule gemessen werden zeigt sich ein zusätzlicher Peak bei rund 500 s Retentionszeit. Dieses Signal entsteht durch den Zerfall von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ in der Kapillare zwischen den Trennsäulen.

Das Problem bei diesem Messaufbau für die Auswertung der Reaktionsgeschwindigkeit ist, dass keine einfache Möglichkeit besteht, den relativen Umsatz der Reaktion für variable Reaktionszeiten zu messen. Um dies zu erreichen, müsste das Volumen der Reaktionskapillaren verändert werden. Dieses Verfahren ist jedoch sehr aufwendig, da zwischen jeder Messung

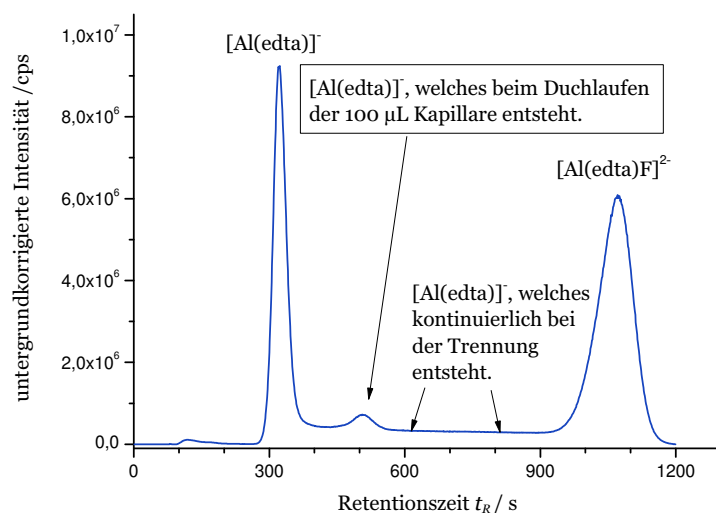


Abbildung 5.2.30: Chromatogramm der Al:edta:F-Modelllösung (1:1,25:1) bei Messung mit dem Versuchsaufbau in Abbildung 5.2.29.

Messparameter: Trennsäule I STAR ION A300 2x30mm, 100 µL Kapillare, Trennsäule II STAR ION A300 2x100 mm
 Modelllösung Al:edta:F (1:1,25:1) 10 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Al; Eluent: 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Temperatur: 30°C; Detektor ICP-MS
 $m/z=27$.

der apparative Aufbau des chromatographischen Systems geändert werden muss. Ebenso lässt sich durch eine Variation der Eluentflussrate die Verweilzeit in der Kapillare ändern. Nachteilig an diesem Verfahren ist zum einen die aufwendige Bestimmung der Verweilzeit in der Kapillare. Die Flussrate und das Innenvolumen der Kapillaren müssen exakt bekannt sein. Außerdem wird die Wahl der Flussrate nach oben hin durch den maximalen Gegendruck im chromatographischen System und nach unten hinsichtlich der Messzeit beschränkt.

Eine praktikable Methode, die Reaktionszeit zu verändern, ist den Eluentfluss für eine definierte Zeit anzuhalten. Dadurch können in den Kapillaren einfach - ohne oben genannte Grenzen - Reaktionszeiten von wenigen Sekunden bis hin zu Stunden realisiert werden. Um nicht die Hochdruckpumpen während der Messungen an- bzw. ausschalten zu müssen, wurde der Versuchsaufbau (vgl. Abbildung 5.2.29) durch ein 6-Wege-Ventil erweitert. Mit Umschalten des 6-Wege-Ventils kann während der Messung der Eluentfluss von den Trennsäulen und der Kapillare getrennt und nach einer definierten Zeit wieder in den Eluentfluss zurückgekoppelt werden. Der Aufbau ist in der Abbildung 5.2.31 schematisch dargestellt.

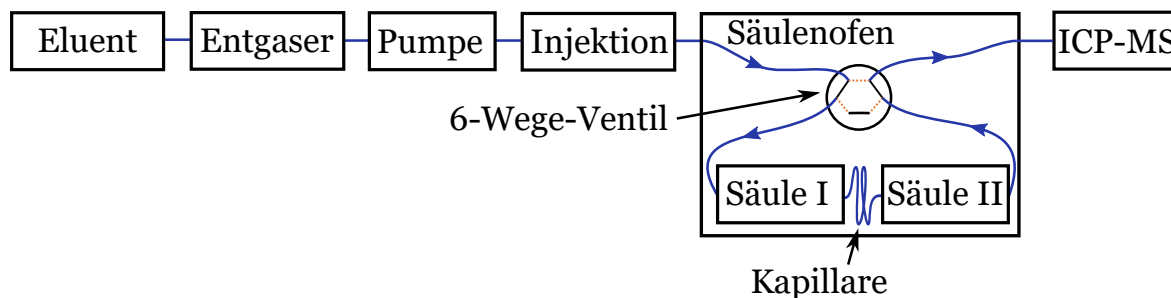


Abbildung 5.2.31: Schematischer Aufbau der Chromatographie mit zwei gekoppelten Trennsäulen und möglicher Unterbrechung des Eluentflusses über ein 6-Wege-Ventil.

Eine Herausforderung bei diesem Experiment ist, dass der Zeitpunkt für das Anhalten des Eluentflusses nach der Injektion ermittelt werden muss, an dem sich die Konzentrationsfront des Komplexes $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ genau in der 100 μL Kapillare befindet. Die Zeitspanne zwischen Injektion und Stopp ist von der Flussrate und den Retentionsfaktoren auf der ersten Trennsäule abhängig. Da es jedoch keine Messmethode zur exakten Vorhersage dieser Zeitspanne gibt, wurden verschiedene Zeiten, an denen der Eluentfluss unterbrochen wird, experimentell getestet. Während des Anhaltens des Eluentflusses wird unabhängig von der Position immer ein Zerfall von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ stattfinden, wodurch sich durch die anschließende Trennung ein zusätzliches Signal im Chromatogramm ergibt. Auch entsteht immer ein zusätzliches Signal, der durch den Zerfallsprozess des Komplexes in der Kapillare, in der keine chromatographische Trennung erfolgt, entsteht, wie dies im Chromatogramm der Abbildung 5.2.30 ersichtlich ist. Wenn nun der Eluentfluss exakt zu dem Zeitpunkt gestoppt wird, an dem sich die $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Konzentration in der Kapillare befindet, so fallen die beiden beschriebenen Signale im Chromatogramm exakt übereinander.

In der Abbildung 5.2.32 sind zwei Chromatogramme zum Vergleich dargestellt: zum einen das Chromatogramm ohne Anhalten des Eluentflusses und zum anderen das Chromatogramm, in dem 450 s nach der Injektion der Eluentfluss für 5 Minuten unterbrochen wurde. Für den Vergleich der Chromatogramme wurden die 5 Minuten, in denen der Eluentfluss unterbrochen war, aus dem Chromatogramm ausgeschnitten. Neben dem schon beschriebenen zusätzlichen Peak lässt sich auch die geringfügig längere Retentionszeit des $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Signals erkennen, welche durch die Änderung der Flussrate beim Stopp hervorgerufen wird, wie es schon bei den on-column Experimenten zu beobachten war (vgl. Abbildung 5.2.27 Seite 119).

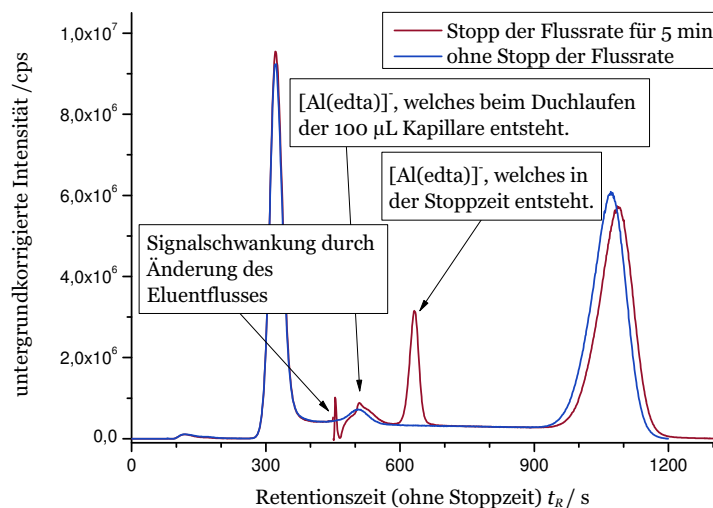


Abbildung 5.2.32: Chromatogramm der Al:edta:F-Modelllösung bei Messung mit dem Versuchsaufbau in Abbildung 5.2.31 ohne Umschalten des Eluentflusses und mit Umschaltung nach 450 s für 5 Minuten.

Messparameter: Trennsäule I STAR ION A300 2x30mm, 100 μL Kapillare, Trennsäule II STAR ION A300 2x100mm
Modelllösung Al:edta:F (1:1,25:1) 10 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Al; Eluent: 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Temperatur: 30°C; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Diese Beobachtung lässt sich auch mit einem Simulationsskript nachvollziehen, welches eine Kapillare zwischen zwei Trennsäulen und einen möglichen Stopp des Eluentflusses zusätzlich berücksichtigt. Die Beschreibung des Simulationsalgorithmus ist in dem Abschnitt 4.6 auf der Seite 58 zu finden.

Die Abbildung 5.2.33 zeigt die simulierten und gemessenen Chromatogramme im Vergleich. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten in der mobilen und stationären Phase lassen sich gute Übereinstimmungen von Simulation und Messungen erreichen. Problematisch an diesen Anpassungen sind jedoch die Änderungen der Retentionszeiten, die durch den nicht kontinuierlichen Eluentfluss hervorgerufen werden. Diese Effekte werden durch die Simulationen nicht berücksichtigt, wodurch sich die Abweichungen von Simulation und Messung erklären lassen.

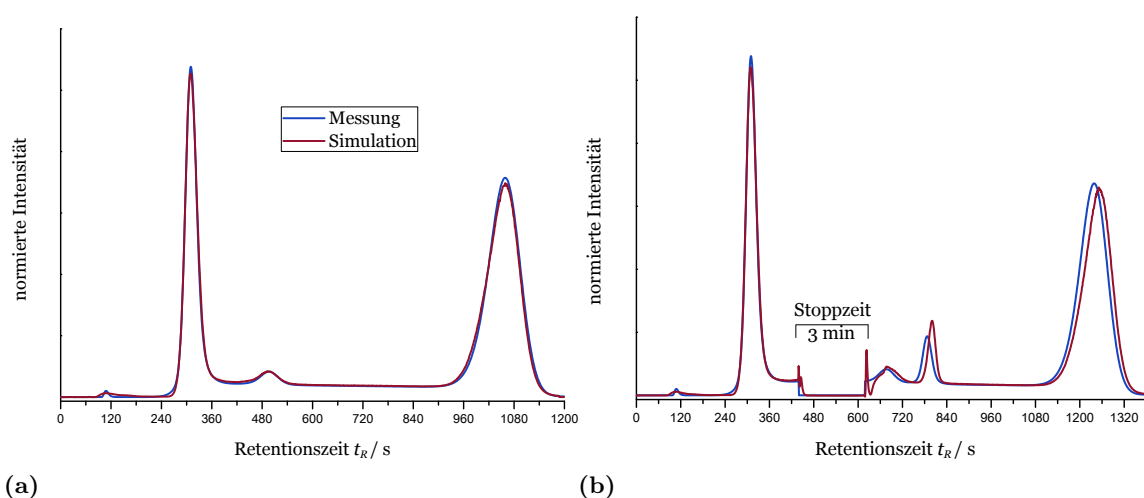


Abbildung 5.2.33: Vergleich der erhaltenen Chromatogramme mit der Simulation für eine 100 μL Kapillare unter Berücksichtigung unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten in der mobilen und stationären Phase für eine Säulentemperatur von 30°C ohne Stoppzeit (links) und mit einer 3 min Stoppzeit (rechts).

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x30mm und 2x100 mm; Eluent 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Flussrate: 0,2 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Durch die Änderung der Flussrate ist auch die Zerstäuberausbeute im ICP-MS beeinträchtigt, wodurch davon auszugehen ist, dass die gemessenen Intensitäten der Chromatogramme nahe der Schaltzeitpunkte nicht in gleicher Weise mit der eluierenden Aluminiumkonzentration korreliert wie im sonstigen Chromatogramm. Aus diesem Grund wurde die Auswertung dieser Experimente über die bestimmten Signalfächen bevorzugt, da mit größeren systematischen Fehlern bei einer Auswertung über das Simulationsskript zu rechnen ist.

In der Abbildung 5.2.34 sind die Chromatogramme (Stoppzeit entfernt) vergleichend dargestellt, die bei unterschiedlichen Zeiten, an denen der Eluentfluss gestoppt wurde, gemessen werden konnten. Zusätzlich wurde auch jeweils die Dauer des Stopps variiert.

Wird der Eluentfluss 150 s nach der Injektion angehalten, so befindet sich der $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Peak noch auf der ersten Trennsäule, wo auch das Reaktionsprodukt $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ gebildet

wird. Im Chromatogramm eluiert dieses $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ daher vor dem $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$, welches beim Durchfluss durch die Kapillare entsteht.

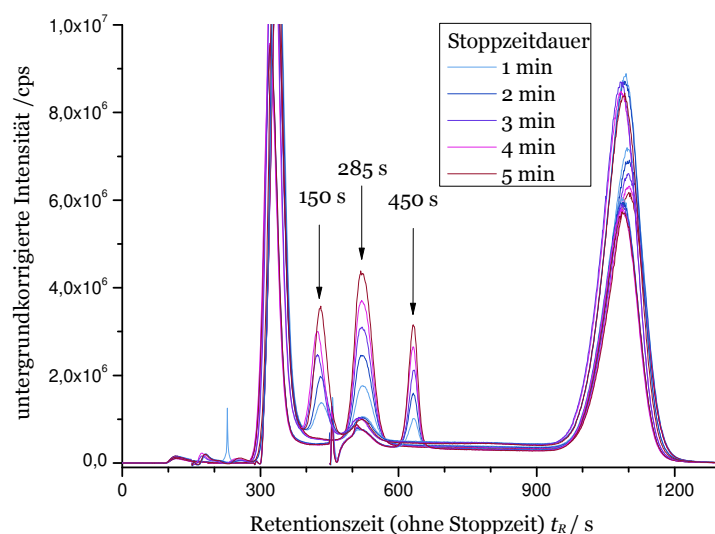


Abbildung 5.2.34: Vergleichende Chromatogramme der Al:edta:F-Modelllösung bei Messung mit dem Versuchsaufbau in Abbildung 5.2.31 mit Stoppen des Eluentflusses nach 150, 285 bzw. 450 s für 1-5 Minuten.

Messparameter: Trennsäule I STAR ION A300 2x30mm, 100 μL Kapillare, Trennsäule II STAR ION A300 2x100mm
Modelllösung Al:edta:F (1:1,25:1) 10 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Al; Eluent: 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Temperatur: 30°C; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Wird jedoch erst nach 450 s der Eluentfluss unterbrochen, so befindet sich der $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Peak schon auf der zweiten Trennsäule und das an dieser Stelle gebildete $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ eluiert nach dem $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ -Signal, welches beim Durchfluss durch die Kapillare entsteht.

Wird bei dem gewählten Versuchsaufbau 285 s nach der Injektion der Eluentfluss unterbrochen, so befindet sich der $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Peak exakt in der Kapillare und die zwei Peaks aus den oben genannten Effekten koeluiieren. An der Größe der Peakflächen lassen sich schon Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten erkennen. In Abbildung 5.2.35 sind die gemessenen $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ zu $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Verhältnisse bei unterschiedlich langen Reaktionszeiten aufgetragen. Die Signalfächenverhältnisse wurden, wie schon in der Abbildung 5.2.18 auf der Seite 111 beschrieben, aus den Chromatogrammen bestimmt. Die Reaktionszeit wurde für Messungen mit koeluiierenden Signalen um 30 s erhöht. Dies entspricht der Durchlaufzeit durch die 100 μL Reaktionskapillare.

Deutlich zu erkennen sind die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten, die sich aus dem Anstieg des Verhältnisses von $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ zu $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ mit der Reaktionszeit ergeben. Die größte Steigung und damit die größte Zerfallsgeschwindigkeit von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ ist zu finden, wenn der Zeitpunkt des Stopps so gewählt ist, dass die Reaktion hauptsächlich in der Kapillare stattfindet. Wird jedoch der Eluentfluss dann angehalten, wenn sich das $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ noch in der ersten bzw. schon auf der zweiten Trennsäule befindet, so wird eine langsamere Zerfallsrate gemessen.

Zum Vergleich sind in der Abbildung 5.2.35 neben den unterschiedlichen Stoppszeiten, wodurch

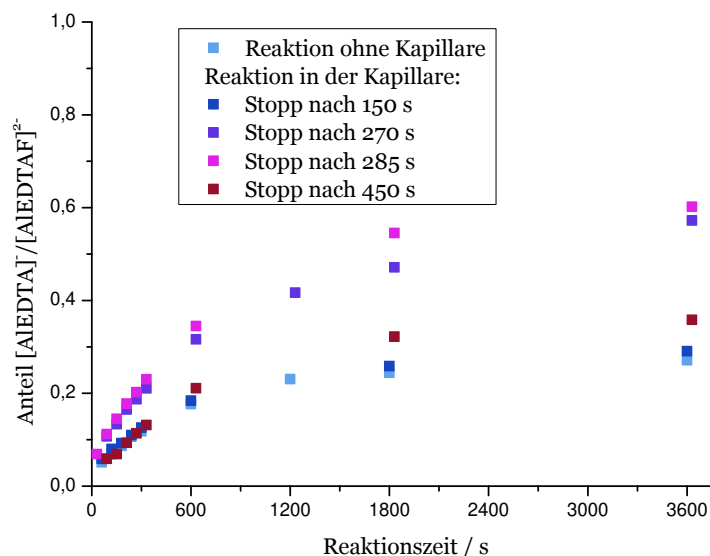


Abbildung 5.2.35: Vergleich der $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ zu $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Verhältnisse nach unterschiedlicher Stoppdauer und unterschiedlichen Zeiten, an denen der Eluentfluss gestoppt wird.

Messparameter: Trennsäule I STAR ION A300 2x30mm, 100 μL Kapillare, Trennsäule II STAR ION A300 2x100 mm
 Modelllösung Al:edta:F (1:1,25:1) 10 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Al; Eluent: 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Temperatur: 30°C; Detektor ICP-MS
 $m/z=27$.

die Reaktion mehr oder weniger in der mobilen bzw. stationären Phase abläuft, die Messpunkte der $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ zu $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Verhältnisse aufgetragen, die aus einem Experiment mit einem Stopp auf der Trennsäule, jedoch ohne verbaute Kapillare, erhalten werden konnten (vgl. Abschnitt 5.2.4 ab Seite 107). Der Versuchsaufbau dazu ist in der Abbildung 5.2.15 auf Seite 107 schematisch dargestellt. Durch diesen Messaufbau ist gewährleistet, dass beim Anhalten des Eluentflusses die Reaktion ausschließlich auf der Trennsäule stattfindet.

Die Messungen bestätigen die These, dass die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit durch die Auswertung von dynamischen Chromatogrammen ein Mittelwert aus der Reaktionsgeschwindigkeit in der mobilen und der stationären Phase darstellt. Die Zerfallsreaktion in der Kapillaren und somit hauptsächlich in der mobilen Phase läuft deutlich schneller ab als die Reaktion auf dem Austauschermaterial, wo das Edukt in der mobilen und stationären Phase vorliegt. Das Experiment bestätigt ebenso die These, dass die Reaktion in der mobilen Phase deutlich schneller abläuft im Vergleich zur Reaktion in der stationären Phase des gewählten Austauschermaterials (vgl. Tabelle 5.2.6 Seite 104).

Es muss jedoch festgestellt werden, dass das Experiment nicht dazu geeignet ist, um die Reaktionsgeschwindigkeit ausschließlich in der mobilen Phase zu quantifizieren. Dies liegt darin begründet, dass die Breite des $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Peaks größer ist als die eingesetzte Kapillare. Dadurch ergibt sich für das Experiment das Problem, dass während des Stopps des Eluenten immer auch ein Teil des $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Komplexes auf der Trennsäule verweilt, wodurch die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit wiederum nur ein Mittelwert aus Reaktionsrate in der mobilen und stationären Phase darstellt. Jedoch ist bei diesem experimentellen Aufbau ein

deutlich größerer Anteil der Reaktionsgeschwindigkeit in der mobilen Phase. Die Reaktionsraten sich daher deutlich höher als bei den on-column Versuchen.

Es wird für die Quantifizierung somit ein Versuchsaufbau benötigt, der die Beobachtung der Reaktion ausschließlich in der mobilen Phase zulässt. Ein möglicher experimenteller Aufbau dafür ist in der Abbildung 5.2.36 skizziert. Mit dieser pseudo-zweidimensionalen Chromatographie wird mit der ersten Trennsäule der $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Komplex von den restlichen Spezies getrennt und das Eluat gelangt in die Kapillare, wo das isolierte $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ nach dem Umschalten des 6-Wege-Ventils ausschließlich in der mobilen Phase für eine exakt definierte Reaktionszeit verweilt. Die Reaktionszeit muss jedoch ausreichend lang gewählt werden, sodass das gesamte chromatographische Trennsystem (beide Trennsäulen) alle mit der Probe aufgegebenen Analyten eluiert hat. Ist die gewünschte Reaktionszeit verstrichen, wird durch das Zurückschalten des 6-Wege-Ventils das $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ und die in der Kapillaren entstandenen Zerfallsprodukte auf die zweite Trennsäule aufgegeben und das Speziesverhältnis von Reaktionsedukt zu Reaktionsprodukt kann durch Auswertung des erhaltenden Chromatogramms bestimmt werden.

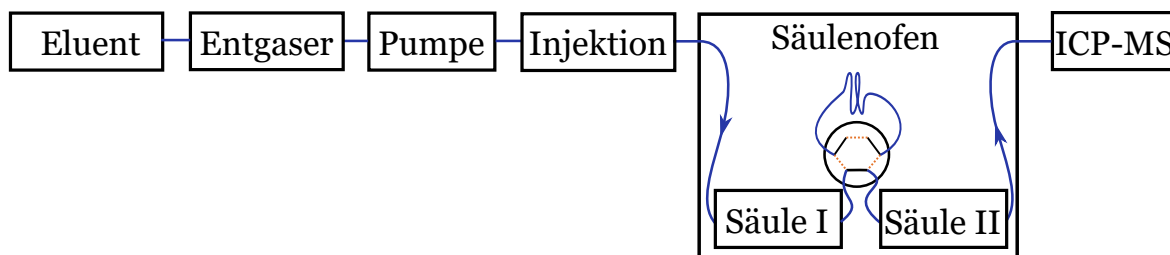


Abbildung 5.2.36: Schematischer Aufbau der Chromatographie mit 6-Wege-Ventil für eine primäre Trennung des Analyten, der in der Kapillare eine vorgegebene Zeit reagieren kann und anschließende zweite analytische Trennung.

Ein Problem an diesem Aufbau ist jedoch, dass die chromatographische Trennung möglichst bei niedrigen Temperaturen stattfinden sollte, damit wenig Analyt während der chromatographischen Trennung reagiert. Andererseits sollte die Reaktion in der Kapillare bei unterschiedlichen Temperaturen möglich sein. Um aber die Temperatur in diesem Versuchsaufbau exakt einzustellen, hätte ein zusätzliches Thermostat entwickelt werden müssen, welches das 6-Wege-Ventil und die verbundene Reaktionskapillare entsprechend temperieren kann.

Aus diesem Grund konnten nur Messungen ohne Temperaturregulation durchgeführt werden, indem die Reaktionskapillare und das 6-Wege-Ventil aus dem Trennsäulenofen nach außen geführt wurden. Die über diesen experimentellen Aufbau gemessene Reaktionsgeschwindigkeit kann damit auf die Raumtemperatur von rund 20°C bezogen werden. Die erhaltenen Chromatogramme sind in der Abbildung 5.2.37 dargestellt und konnten mit einer angepassten Methode, wie in Abschnitt 5.2.4 zuvor beschrieben, über eine numerische Lösung der Differenzialgleichung der Reaktionskinetik ausgewertet werden.

Da sich zeigt, dass beim Zerfall zusätzlich zu $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ auch eine nicht zu vernachlässigende Menge an Aluminiumspezies mit fast keiner Retentionszeit gebildet wird, muss dies bei

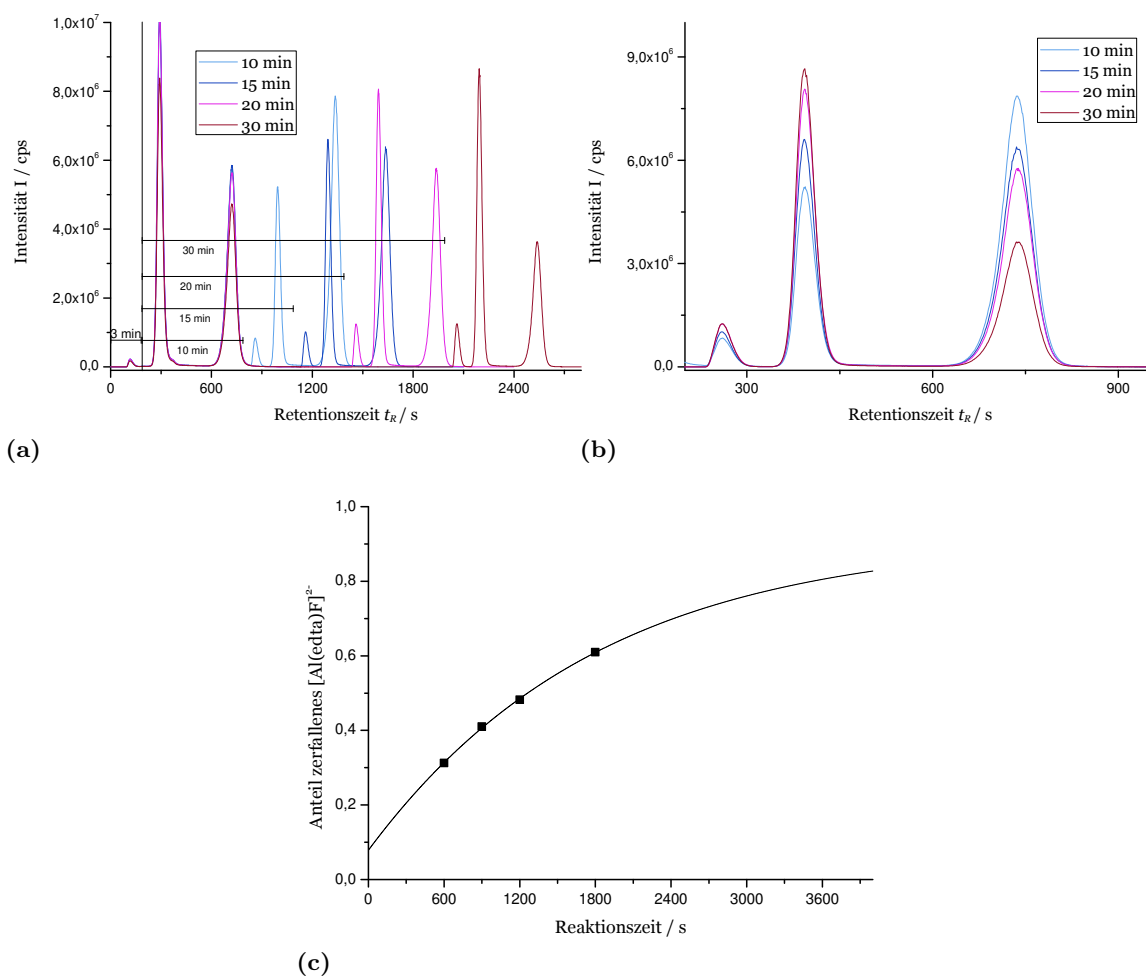
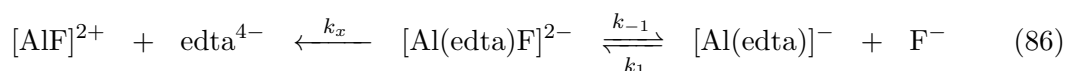


Abbildung 5.2.37: Chromatogramme der pseudo-zweidimensionalen Experimente zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ (vgl. Versuchsaufbau in Abbildung 5.2.36) für unterschiedliche Stoppzeiten 10-30 min (a) und übereinandergelegte Chromatogramme der zweiten Trennung nach der Reaktionszeit (b) sowie die Auftragung des bestimmten Anteils an $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ nach den unterschiedlichen Reaktionszeiten mit Anpassung zur Auswertung (c).

Messparameter: Trennsäule I STAR ION A300 2x30 mm, 100 μL Kapillare, Trennsäule II STAR ION A300 2x100 mm
Modelllösung Al:edta:F (1:1,25:1) 10 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Al; Eluent: 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Trenntemperatur: 2°C;
Reaktionstemperatur: 22°C; Detektor ICP-MS m/z=27.

der Auswertung Berücksichtigung finden. Wie auch schon bei den on-column Peak-Parking-Experimenten vermutet, wird hier $[\text{AlF}]^{2+}$ gebildet. Für die Auswertung wurden die Reaktionen nach Gleichung 86 berücksichtigt.



Dadurch kann die folgende Differenzialgleichung 87 zur Beschreibung des Reaktionsfortschritts in Abhängigkeit von der Zeit verwendet werden.

$$\frac{dc_{[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}}}{dt} = k_{-1} \cdot c_{[\text{Al}(\text{edta})]^-} \cdot c_{\text{F}^-} - k_1 \cdot c_{[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}} - k_x \cdot c_{[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}} \quad (87)$$

Durch Anpassungen der Messdaten an dieses Modell, welches in Abbildung 5.2.37(c) dargestellt ist, ergibt sich eine Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ zu $[\text{Al}(\text{edta})]^{-}$ von $5,48 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, eine Bildungsgeschwindigkeit/Rückreaktion von $20,7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und eine Zerfallsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ zu $[\text{AlF}]^{2+}$ von $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Bei einem Vergleich der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten, die der Reaktionsrate in der mobilen Phase bzw. in der Eluentlösung entsprechen, mit den Vorhersagen aus der dynamischen Chromatographie, so lässt sich feststellen, dass der unimolekulare Zerfall von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ deutlich über dem Wert von $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (für 20°C) liegt, der durch die dynamische Chromatographie bei einer Eluentkonzentration von $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ ermittelt werden konnte (vgl. Tabelle 5.2.3). Die Vorhersage der Reaktionsgeschwindigkeit in Lösung durch die Eluentvariation der dynamischen Chromatographie liegt bei $1,01 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (für 20°C) und damit nahe an dem in diesem Experiment bestimmten Wert. Die geringen Reaktionsgeschwindigkeiten können durch die fehlende Regulation der Temperatur erklärt werden, da sich die Reaktionskappillare beim Start des Stopps erst auf Raumtemperatur erwärmen muss. Es wurden explizit lange Reaktionszeiten gewählt, um diesen Fehler möglichst gering zu halten. Die bimolekulare Bildungsreaktion zu $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ wurde bei den on-column Peak-Parking-Experimenten mit $12,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt und ist damit auch gut vergleichbar mit den Werten aus dem hier gezeigten experimentellen Aufbau (vgl. Tabelle 5.2.10).

5.2.7 Stopped-Flow-Methode zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit in Lösung

Eine weitere Möglichkeit, Reaktionsgeschwindigkeiten der Zerfalls- und Bildungsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ zu bestimmen, ist eine Abwandlung der Stopped-Flow-Methode. Der dafür zugrundeliegende Versuchsaufbau ist in der Abbildung 5.2.38 skizziert.

Zwei Lösungen der Edukte $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ und F^- mit bekannter Konzentration werden durch zwei Pumpen gefördert. Durch ein Thermostat kann die Reaktionstemperatur vorgegeben werden, indem die Eduktlösungen auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht werden. Anschließend werden die Edukte über ein T-Stück vermischt, wodurch die Reaktion gestartet wird. Nach dem Zusammenführen durchströmt die Reaktionslösung die Reaktionskapillare.

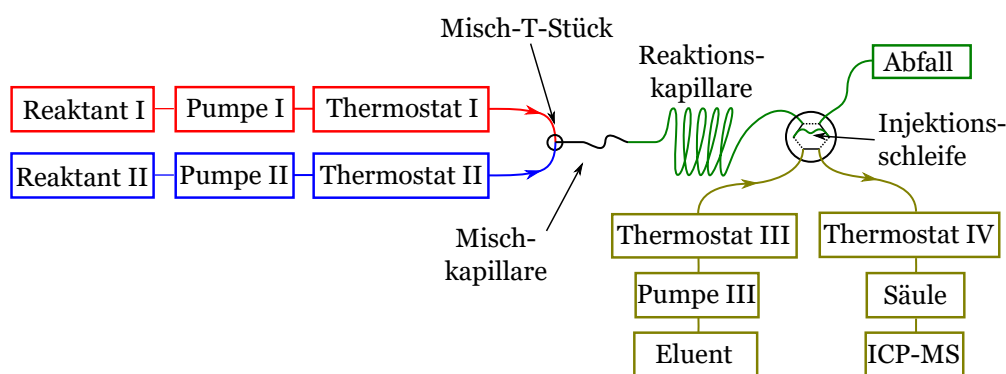


Abbildung 5.2.38: Schematischer Aufbau der Mischpumpen mit anschließender Injektionsmöglichkeit in das chromatographische System zur Analyse von Edukt und Produkt.

Über die eingestellte Flussrate der Pumpen sowie des Innenvolumens der Reaktionskapillare wird die Reaktionsdauer vorgegeben. Nach dem Passieren der Reaktionskapillare wird die Reaktionslösung durch die Probenschleife des chromatographischen Systems gefördert. Zu einem beliebigen Zeitpunkt ist die Injektion des Reaktionsgemisches auf die Trennsäule zur Analyse der Spezieszusammensetzung möglich, da der Reaktionsfortschritt durch den kontinuierlichen Fluss in der Probenschleife konstant ist.

Die chromatographische Trennung zur Analyse der Spezieszusammensetzung in der Probenschleife kann bei möglichst niedrigen Trenntemperaturen durchgeführt werden, sodass eine Speziesdesintegration auf der Trennsäule aufgrund von Folgereaktionen vermieden werden kann. Für das untersuchte reaktive System zeigte sich eine Trenntemperatur von 2°C als ausreichend, um eine Reaktion während der Trennung größtenteils zu unterdrücken.

Im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten sind am Startpunkt der Reaktion ausschließlich die Edukte $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ und F^- vorhanden, wodurch in erster Näherung zu Beginn der Reaktion die beobachtete Konzentrationsänderung von Edukt und Produkt hauptsächlich auf die bimolekulare Bildungsreaktion zurückgeführt werden kann. Erst mit steigender Konzentration von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ wird die gemessene Spezieszusammensetzung auch durch die Zerfallsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ bestimmt. Aus diesem Grund werden für

die bimolekulare Bildungsreaktion mit dieser Messmethode präzisere Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit erwartet. Dagegen wird für die Reaktionsgeschwindigkeit der Zerfallsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ methodisch bedingt ein größerer Fehler vermutet.

Um die korrekte Funktionsfähigkeit des Versuchsaufbaus kontrollieren zu können, wurden einige Voruntersuchungen durchgeführt. Neben einer ausreichend schnellen Homogenisierung der Reaktionslösungen ist eine gleichmäßige Flussrate der Pumpen für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse unumgänglich. Über das Verstellen der Flussrate kann das Eduktgemisch der Reaktion sowie die Reaktionszeit vorgegeben werden. Die Reaktionszeit lässt sich nach Gleichung 88 über das Innenvolumen der Reaktionskapillare und die Flussrate bestimmen.

$$t_{\text{Reaktion}} = \frac{\left(V_{\text{Reaktionskapillare}} + \frac{V_{\text{Injektionsschleife}}}{2} \right)}{(f_{\text{Pumpe1}} + f_{\text{Pumpe2}})} \quad (88)$$

t_{Reaktion} : Reaktionszeit; $V_{\text{Reaktionskapillare}}$: Volumen der Reaktionskapillare; $V_{\text{Injektionsschleife}}$: Volumen der Injektionskapillare; f : Flussrate der Pumpen.

Für das Experiment muss die Probenschleife so klein wie möglich gewählt werden, da die Reaktion auch in der Probenschleife stattfinden wird. Zu große Injektionsschleifenvolumen in Relation zur verwendeten Flussrate können zu Fehlern in der Messung führen, da die Spezieszusammensetzung der Injektionsschleife in diesem Fall zur Vereinfachung der Auswertung nicht mehr als konstant angesehen werden kann.

Als erstes wurden die Pumpen des Experiments getestet. Aufgrund des einfachen Aufbaus wurden peristaltische Pumpen verwendet. Über die Drehzahl und den Schlauchdurchmesser kann die Flussrate geregelt werden. Die Bestimmung der Flussrate wurde an einem Digital Flowmeter 4048 durchgeführt, wodurch eine Kalibrierung der Drehzahl zur Flussrate möglich ist. Es zeigte sich, dass die peristaltischen Pumpen nicht sehr gut für das Experiment geeignet sind, da die Gegendrucke bei höheren Flussraten und langen Reaktionskapillaren sehr hoch werden können und die peristaltischen Pumpen die Flussrate dabei nicht konstant genug halten konnten. Aus diesem Grund wurden für folgende Experimente zwei HPLC-Pumpen verwendet. Alternativ dazu könnten auch zwei Spritzenpumpen verwendet werden, wie es für klassische Stopped-Flow-Experimente üblich ist.

Um die Messzeiten der Analyse der Reaktionsprodukte zu verkürzen, wurde anstatt der 100 mm langen Trennsäule mit einer Flussrate von $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ eine kürzere Trennsäule mit 30 mm gewählt, wodurch zusätzlich die Flussrate auf $0,3 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ erhöht werden konnte. Dadurch konnte eine ausreichende Trennung der Analyten $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ und $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$, wie der Abbildung 5.2.39 zu entnehmen ist, bei einer Messzeit von nur 3 Minuten erreicht werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt, der für die korrekte Auswertung des Experiments entscheidend ist, ist die ausreichende Durchmischung der Edukt-Lösungen nach der Mischung mit dem T-Stück. Es wurde vermutet, dass zusätzlich zum T-Stück eine Mischkapillare nötig ist, damit eine homogene Reaktionslösung erreicht wird. Die dafür verwendete Mischkapillare bestand aus einem 12 cm langen Schlauch mit einem Innendurchmesser von 1 mm, der mit $250 \mu\text{m}$ großen Glaskugeln zur Erzeugung von turbulenten Strömungen gefüllt war.

Um herauszufinden, welchen Einfluss die Mischkapillare auf die Reaktion hat, wurden Messungen mit der Mischkapillare in erster Position und anschließender Reaktionskapillare durchgeführt (vgl. Abbildung 5.2.39) und die erhaltenen Chromatogramme, die die Speziesverteilung und damit den Reaktionsfortschritt beschreiben, mit der umgekehrten Positionierung von Misch- und Reaktionskapillaren verglichen. Für beide Experimente ist somit das Reaktionsvolumen konstant, sodass über die identische Flussrate eine gleiche Reaktionszeit gegeben ist.

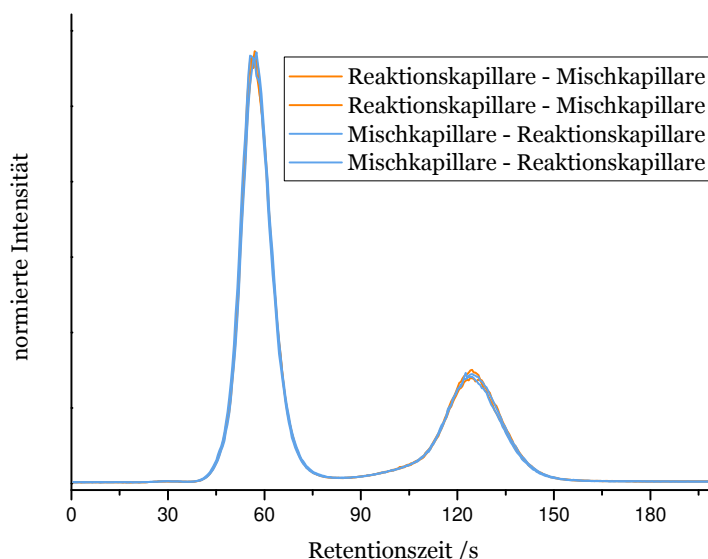


Abbildung 5.2.39: Chromatogramme der Stopped-Flow-Experimente für eine unterschiedliche Reihenfolge der Reaktions- und Mischkapillaren (je zwei Chromatogramme).

Es ließ sich keine Abhängigkeit der Spezieszusammensetzung von der Versuchsanordnung feststellen. Es wurden in beiden Fällen identische Chromatogramme erhalten. Hätte die Mischkapillare eine Auswirkung hinsichtlich einer verbesserten Mischung der Reaktionslösungen, so müsste mehr $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ in der gleichen Reaktionszeit gebildet werden, wenn die Mischkapillare vor der Reaktionskapillare positioniert ist, und aufgrund der schlechteren Mischung am Anfang der Reaktionskapillaren verhältnismäßig weniger $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ gebildet werden, wenn die Kapillaren entsprechend umgekehrt installiert sind.

Da kein Einfluss der Mischkapillaren beobachtet werden konnte, wurde in den weiteren kinetischen Versuchen ausschließlich eine Reaktionskapillare verwendet, die im Volumen variiert wurde, da von einer vollständigen Vermischung der Reaktionslösungen durch das Zusammenführen der Kapillaren über das T-Stück ausgegangen werden kann.

Für die Festlegung der Reaktionszeit sind die Innenvolumina der verwendeten Kapillaren entscheidend. Aus diesem Grund wurden verschiedene Kapillaren mit unterschiedlichen Innenvolumen mit Hilfe eines UV/VIS-Detektors vermessen. Als Analyt wurde Fluorescein eingesetzt, welches auf der Wellenlänge von 470 nm detektiert werden konnte. Die gemessenen Signalformen und Laufzeiten sind in der Abbildung 5.2.40 gezeigt. Gemessen wurde bei 20°C

und einer Flussrate von $0,4 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$. Das Injektionsvolumen der verdünnten Lösung von Fluorescein betrug $10 \mu\text{L}$.

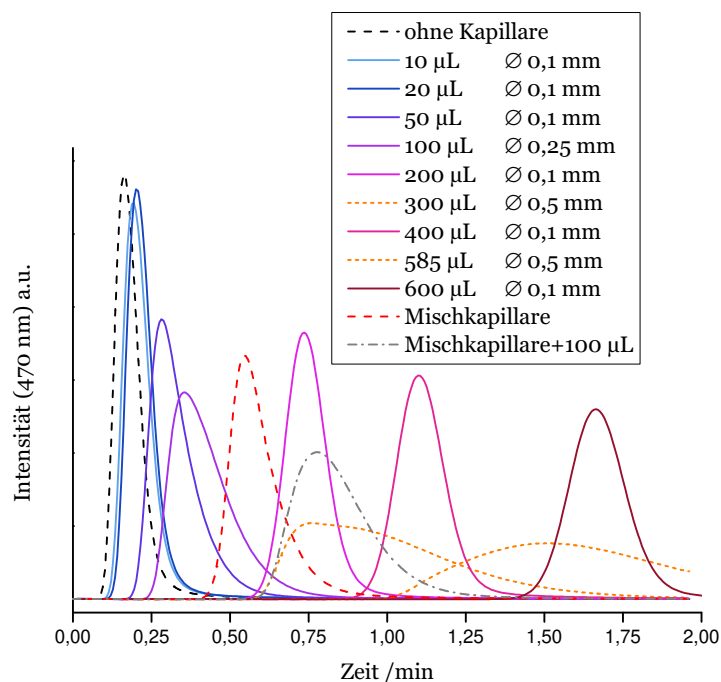


Abbildung 5.2.40: Laufzeiten und Signalformen des Analyten Fluorescein in verschiedenen Kapillaren mit unterschiedlichen Innendurchmessern und Kapillarvolumen.

Durch die Messungen konnten zwei für die Bestimmung der Kinetik entscheidende Beobachtungen gemacht werden. Zum einen wird eine deutliche Peakverbreiterungen mit steigender Länge der Kapillaren beobachtet. Zum anderen verursachen die Kapillaren mit großen Innendurchmessern wie vermutet extrem breite Peaks. Die mit Glaskugeln befüllte Mischkapillare besitzt ungefähr ein Innenvolumen von $150 \mu\text{L}$ und zeigt keine außerordentlich hohe Peakverbreiterung im Vergleich zu den anderen vermessenen Kapillaren. Aus den Beobachtungen folgt, dass nur Kapillaren mit einem Innendurchmesser kleiner als $0,1 \text{ mm}$ für die Versuche geeignet sind, wodurch der Gegendruck bei der Verwendung von langen Kapillaren, um auch hohe Reaktionszeiten realisieren zu können, stark ansteigt. Der experimentelle Aufbau kann jedoch als prinzipiell geeignet angesehen werden.

Die ermittelten Chromatogramme, die steigende $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -zu- $\text{Al}_{\text{gesamt}}$ -Verhältnisse mit steigender Reaktionszeit zeigen, sind in der Abbildung 5.2.41 vergleichend dargestellt.

Dabei wurden die $20 \mu\text{L}$ bzw. $210 \mu\text{L}$ Kapillaren aus den Vorversuchen verwendet, wodurch sich mit den Flussraten von $0,14$ bis $1,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ ein beobachtbarer Reaktionszeitrahmen von minimal 1 s bis maximal 130 s ergibt.

Eine experimentell deutlich einfachere Möglichkeit, die Reaktionszeit in der Kapillare zu beeinflussen, stellt die Flussunterbrechung der Reaktionslösung in der Reaktionskapillare dar. Die gemischte Reaktionslösung wird nicht weiter transportiert, aber die Reaktion läuft weiterhin ab. Damit lassen sich auch sehr lange Reaktionszeiten untersuchen, sodass der chemische Gleichgewichtszustand erreichbar ist. Zu dem Zeitpunkt, an dem die Injektion in

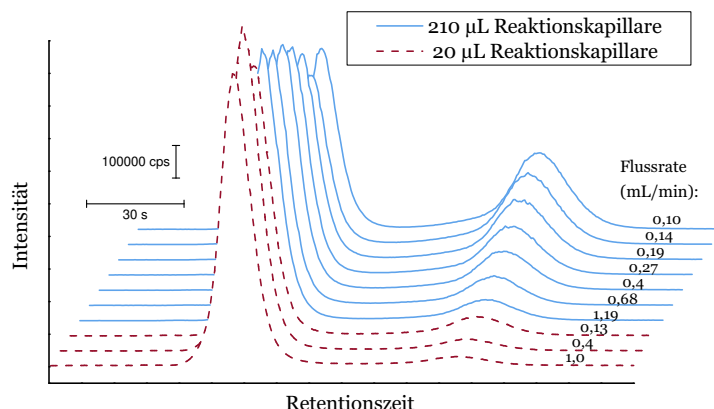


Abbildung 5.2.41: Messungen der $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Bildung in Abhängigkeit vom Volumen der Reaktionskapillare bzw. der Flussrate.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x30 mm; Trenntemperatur 2°C; Reaktionstemperatur 24°C; Flussrate $0,3 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent $15 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

das chromatographische Trennsystem erfolgt, wird die Reaktionslösung mit dem Durchlaufen des Säulenofens auf eine Temperatur von 2°C gekühlt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigbar klein wird und als unterdrückt angesehen werden kann. Anschließend kann durch die chromatographische Auftrennung und Detektion des Edukts $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ und Produkts $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ mit dem ICP-MS der Reaktionsfortschritt bestimmt werden. Die Abbildung 5.2.42 (a) zeigt die erhaltenen Chromatogramme mit unterschiedlichen Längen der Reaktionskapillaren und zusätzliche Stoppzeiten, um die Reaktionsdauer, ohne noch längere Kapillaren einsetzen zu müssen, zu verlängern. In der Abbildung 5.2.42 (b) sind die relativen Anteile von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ der drei Wiederholungsmessungen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer aufgetragen.

Es zeigt sich eine gute Reproduzierbarkeit in der Bestimmung der $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Anteile durch die hier beschriebene modifizierte Stopped-Flow-Methode. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich über die Parameter Flussrate, Reaktionskapillarovolumen sowie die Wartezeit der Reaktionslösung ohne Fluss die Reaktionszeit der Edukt-Lösung beeinflussen lässt. Aus praktischen Gründen ist ein möglichst einfacher Versuchsaufbau mit einem veränderbaren Parameter wünschenswert. Deshalb wurden weitere Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer möglichst kleinen Reaktionskapillare (20 µL) durchgeführt. Dies hat den Vorteil, dass durch geringe peakverbreiternde Prozesse in der Kapillare die kinetischen Ergebnisse weniger beeinflusst werden. Die Reaktionszeit wird ausschließlich über die Zeit geregelt, in der der Fluss der Reaktionslösung unterbrochen ist und sich die Reaktionslösung in der Injektionskapillare befindet. Somit kann direkt eine Reaktionszeit bestimmt werden, ohne den indirekten Weg über das Kapillarovolumen in Kombination mit der Flussrate gehen zu müssen, wodurch das Messverfahren vereinfacht wird und somit robuster sein sollte.

Um das Anhalten des Eluentflusses exakt steuern zu können, wurde in den Messaufbau ein

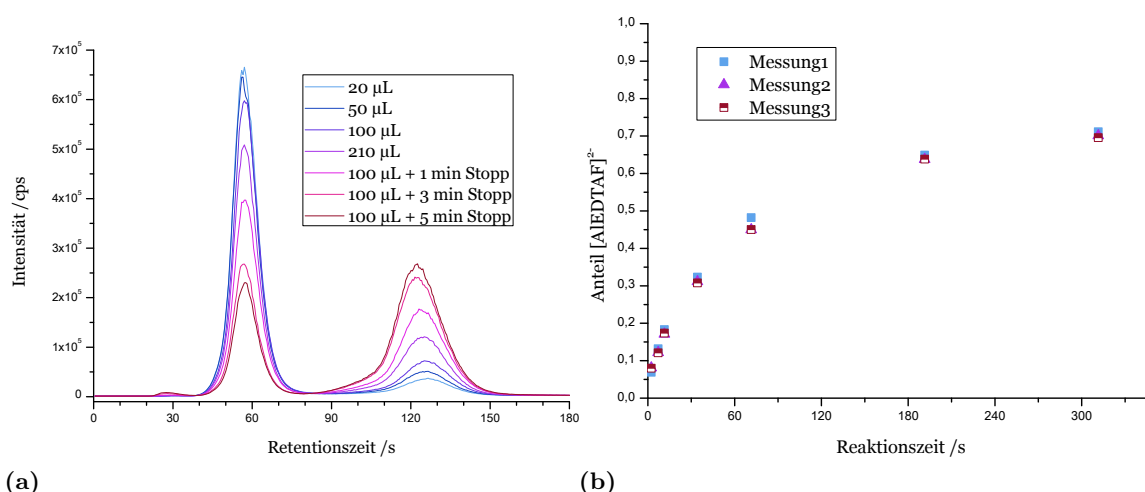


Abbildung 5.2.42: Vergleich der erhaltenen Chromatogramme bei unterschiedlichen Längen der Kapillaren bei einer Reaktionstemperatur von 308 K (links) und ermittelter Anteil an $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (rechts).

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x30 mm; Eluent 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Flussrate: 0,3 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Trenntemperatur: 2°C; Detektor ICP-MS m/z=27.

weiteres 6-Wege-Ventil eingebaut, wie es in der Abbildung 5.2.43 gezeigt ist. Durch Schalten des Ventils wird der Fluss sofort unterbunden, jedoch können die HPLC-Pumpen, die verwendet wurden, weiterhin in Betrieb bleiben, wodurch eine kontinuierliche Flussrate für die weiteren Messungen gewährleistet werden kann. Für alle weiteren Messungen wurde eine Flussrate von 0,4 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$ für jede Pumpe gewählt, womit die Reaktionszeit in der 20 µL-Reaktionskapillaren auf ein Minimum von nur 1,5 s reduziert werden konnte.

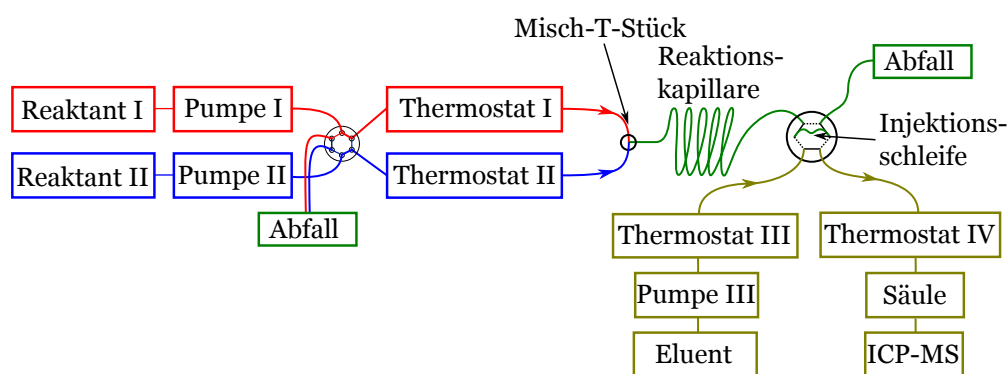
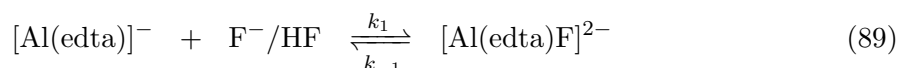


Abbildung 5.2.43: Schematischer Aufbau der Mischpumpen mit einem 6-Wege-Ventil für den Stopp des Flusses und anschließender Injektionsmöglichkeit in das chromatographische System zur Analyse des Edukt-zu-Produkt-Verhältnisses.

Über den gezeigten Messaufbau (vgl. Abbildung 5.2.43) wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten der Bildungs- und Zerfallsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ bei einem pH-Wert von 4 und für unterschiedliche Reaktionstemperaturen bestimmt. Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Differentialgleichung für die Reaktion 89 an die Messpunkte angepasst (vgl. Gleichung 85 Seite 113).



Ebenso wurde das Mischungsverhältnis in der Kapillare über den Aluminium Gehalt, der durch das Gesamtintegral des Chromatogramms gegeben ist, bestimmt und in die Startbedingung für die Differenzialgleichung miteinbezogen. Somit ist es möglich, Schwankungen der Pumpen bzw. die ungleiche Flussrate der beiden verwendeten Pumpen für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit mit einzuberechnen. Da die Aluminiumkonzentration in der Injektionskapillare direkt mit dem Mischungsverhältnis verknüpft ist, ist dies einfach möglich. Die maximale Aluminiumkonzentration wird erreicht, wenn ausschließlich die Aluminiumlösung über das T-Stück gefördert wird. Wenn dagegen kein Aluminium im Chromatogramm gefunden werden kann, so befindet sich nur die Fluorid-Lösung in der Injektionsschleife. Zwischen diesen zwei Extremwerten kann interpoliert werden und darüber das Mischungsverhältnis der Aluminiumkomplex-zu-Ligand-Lösung in der Reaktionskapillare bestimmt werden.

In der Abbildung 5.2.44 sind die verschiedenen Chromatogramme, die nach unterschiedlichen Reaktionszeiten in der Injektionskapillare bei 20°C erhalten werden konnten, dargestellt **(a)**, ebenso wie die Messung einer Aluminium-edta-Lösung **(b)**. In der Abbildung 5.2.44 **(c)** sind die für die Auswertung bestimmten $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Anteile in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgetragen, über die sich mit der daran angepassten Differenzialgleichung die Reaktionsgeschwindigkeiten berechnen lassen. Eine Anpassung ist ebenfalls exemplarisch dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Anpassung unter der Annahme durchgeführt wurde, dass über die beiden Pumpen eine 1-zu-1-Mischung der Reaktanten $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ und F^- erfolgt ist. Für die Anpassungen unter Berücksichtigung des gemessenen Mischungsverhältnisses sind visuelle Darstellungen nicht praktikabel, da jeder Messpunkt, aufgrund unterschiedlicher Anfangsbedingungen, ein eigener Kurvenverlauf angepasst wird. Die im Folgenden ausgewerteten Reaktionsgeschwindigkeiten wurden wie erläutert unter Berücksichtigung des gemessenen Mischungsverhältnisses bestimmt.

Tabelle 5.2.11: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Bildung und des Zerfalls von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ (vgl. Gleichung 89) durch Anpassung der chromatographisch gemessenen Speziesverhältnisse nach unterschiedlichen Reaktionszeiten für verschiedene Reaktionstemperaturen unter Berücksichtigung des korrekten Mischungsverhältnisses.

Temperatur	Komplexzerfall $k_{-1}(\text{OBS}) / \text{s}^{-1}$	Komplexbildung $k_1(\text{OBS}) / \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$
5°C	$6,44 \cdot 10^{-4}$	13,8
15°C	$4,81 \cdot 10^{-4}$	19,0
20°C	$1,11 \cdot 10^{-3}$	20,0
25°C	$3,07 \cdot 10^{-3}$	23,5
30°C	$1,86 \cdot 10^{-3}$	26,9
40°C	$2,23 \cdot 10^{-3}$	31,8
60°C	$3,28 \cdot 10^{-3}$	50,4

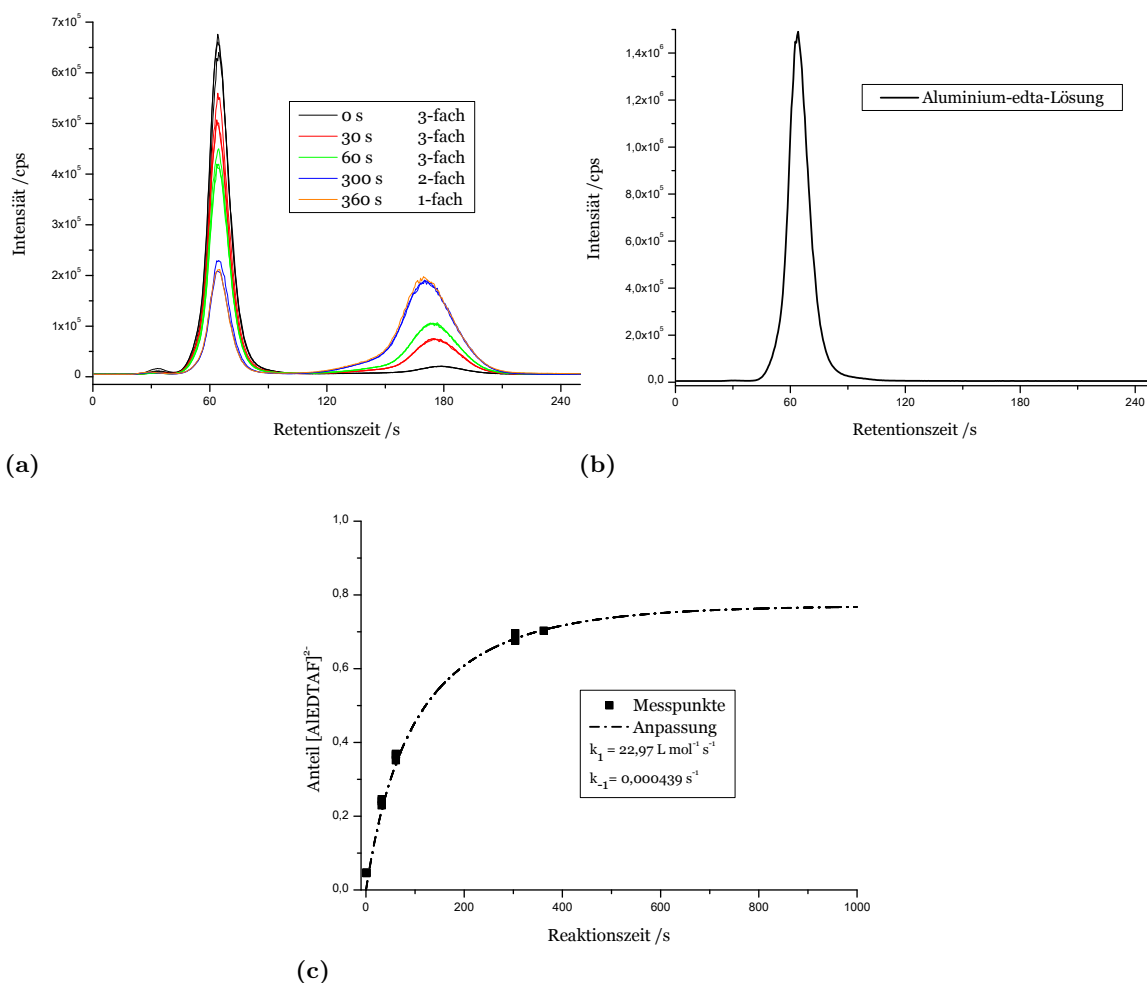


Abbildung 5.2.44: (a) Erhaltene Chromatogramme für unterschiedliche Stoppzeiten bzw. Mehrfachbestimmung bei 20°C und pH 4. (b) Chromatogramm, welches bei der Injektion der Aluminium-edta-Lösung ohne Mischung mit der Fluoridlösung in der Reaktionskapillaren erhalten wird. (c) Auftragung des bestimmten Anteils an $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ gegen die Reaktionszeit in der Kapillare und die erfolgte Anpassung dazu zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x30 mm; Eluent 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Flussrate: 0,3 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Detektor ICP-MS $m/z=27$; Reaktionstemperatur 20°C.

In der Tabelle 5.2.11 sind die bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktion 89 bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen aufgeführt. Aufgrund der Methode lässt sich die Komplexbildung deutlich präziser bestimmen als der Komplexzerfall, da beim Startpunkt der Reaktion ausschließlich die Edukte vorliegen und somit zu Beginn nur die Komplexbildung von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ abläuft. Erst mit steigender Konzentration des gebildeten $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Komplexes nimmt die Zerfallsreaktion Einfluss auf den bestimmten $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Komplex-Anteil.

Die Abbildung 5.2.45 zeigt den EYRING-Plot aus den bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten. Deutlich ersichtlich ist die große Standardabweichung für die Reaktionsgeschwindigkeiten der Zerfallsreaktion des $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Komplexes. Die Charakterisierung der Bildungsreaktion ist viel weniger mit zufälligen Fehlern behaftet.

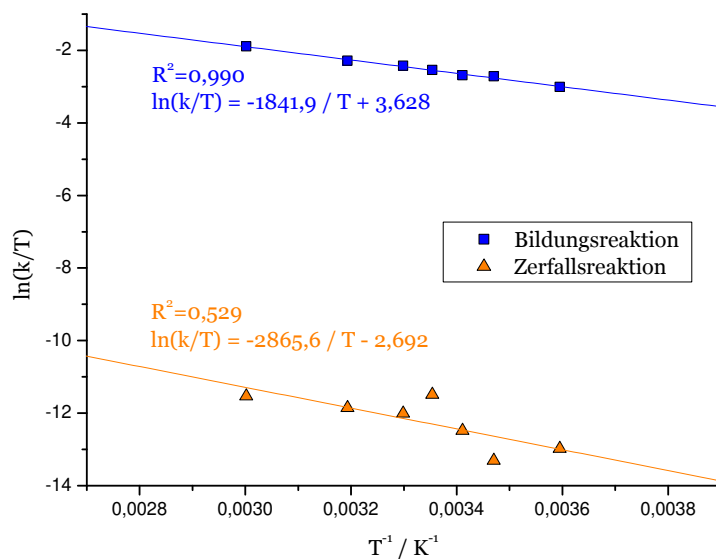


Abbildung 5.2.45: EYRING-Plot der Reaktionsgeschwindigkeiten der Komplexbildungs- ■ und Komplexzerfallsreaktion ▲ nach Gleichung 89 aus der Messung der Spezieszusammensetzung nach verschiedenen Reaktionszeiten in der Injektionsschleife.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x30 mm; Trenntemperatur 2°C; Flussrate 0,3 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Die bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten sind jedoch Mittelwerte der Reaktion von HF bzw. F^- mit $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ (vgl. Gleichung 89). Die zugrunde liegenden Geschwindigkeiten der Einzelreaktion lassen sich durch die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen pH-Werten berechnen. Die Messungen dazu werden im folgenden Abschnitt 5.2.8 erläutert.

Werden die über die modifizierte Stopped-Flow-Methode bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten mit denen verglichen, die über die dynamische Chromatographie bestimmt werden konnten, so lassen sich diese Stopped-Flow-Experimente als Beweis für die These unterschiedlicher Reaktionsraten in der mobilen und stationären Phase der chromatographischen Trennsäule verwenden. Die vorhergesagten Reaktionsraten in der mobilen Phase, die über die Eluentvariation der dynamischen Chromatographie bestimmt wurden, passen sehr gut mit den Werten der Stopped-Flow-Methode überein, die die Reaktionsgeschwindigkeit nur in der Eluentmatrix (mobilen Phase) zulässt. Vergleichend sind in der Abbildung 5.2.46 im EYRING-Plot die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten der dynamischen Chromatographie für die mobile und stationäre Phase sowie der Stopped-Flow-Methode dargestellt.

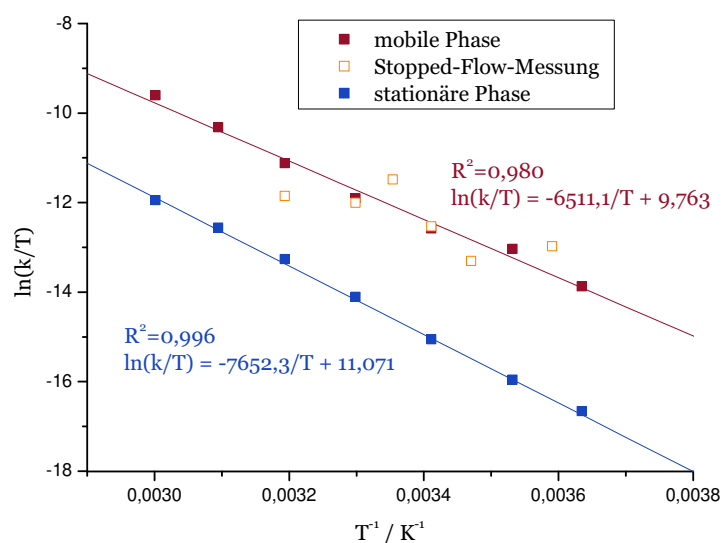
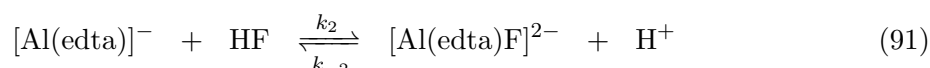
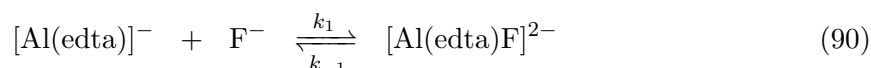


Abbildung 5.2.46: Vergleich der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten über den EYRING-Plot der Messungen aus Simulationsanpassung mit anschließender Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die mobile und stationäre Phase durch Eluentvariation sowie der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der modifizierten Stopped-Flow-Methode.

5.2.8 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert

Reaktionen in wässrigen Systemen, deren Reaktanten pK_s -Werte im Bereich des pH-Werts der Lösung aufweisen, zeigen aufgrund des Säure-Base-Gleichgewichts eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert. Ebenso muss die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass Protonen als Katalysatoren wirken können, woraus auch eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit für unterschiedliche pH-Werte resultiert.



Für die Bildungsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ werden aufgrund des pK_s -Werts der Flusssäure von 3,17^[237] die zwei Reaktionspfade 90 und 91 erwartet. Da für die beiden Teilreaktionen unterschiedliche Geschwindigkeiten vermutet werden, sollte sich eine pH-Abhängigkeit der beobachteten Reaktion zeigen. Das Säure-Base-Gleichgewicht von HF/F^- bildet sich viel schneller aus als die beobachtete Bildungsreaktion, wodurch die Protonen-Reaktion nicht als geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt angesehen werden kann.^[238] Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Teilreaktionen mit HF und F^- nach Gleichung 90 und 91 wurde über die Stopped-Flow-Experimente (vgl. Versuchsaufbau in Abbildung 5.2.43) die beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit für unterschiedliche pH-Werte bestimmt. Die Reaktionslösungen wurden dafür auf den gewünschten pH-Wert im Messbereich von 3-5 mit Salpetersäure bzw. Ammoniak eingestellt. Auch diese Messungen bei unterschiedlichen pH-Werten wurden bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen durchgeführt, wodurch die Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie der Teilreaktionen über den EYRING-Plot zugänglich wird.

In der Abbildung 5.2.47 sind die bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten gegen den pH-Wert aufgetragen, die aus der Auswertung der zeitlichen Konzentrationsänderung der Aluminiumspezies durch Anpassung der numerischen Lösung der Differenzialgleichung 85 erhalten wurden. Es wird eine deutliche Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Verringerung des pH-Wertes festgestellt. Dies lässt darauf schließen, dass die Reaktion 91 einer schnelleren Reaktionsrate im Vergleich zur Reaktion 90 unterliegt. Unter der Annahme, dass nur diese zwei Reaktionen im Experiment ablaufen und beobachtet werden, lassen sich durch Anpassung der Messpunkte im pH-Wertbereich von 3 bis 5 über die Gleichung 92 die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen 90 und 91 bestimmen.

$$k_{\text{OBS}} = \frac{c_{(\text{H}^+)}}{c_{(\text{H}^+)} + K_S} \cdot (k_2 - k_1) + k_1 \quad (92)$$

$c_{(\text{H}^+)}$: Protonenkonzentration; K_S : Säurekonstante der Flusssäure; k_{OBS} : beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit; $k_{1/2}$: Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen.

Exemplarisch sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilreaktionen gegen den pH-Wert für die Messwerte bei 25°C und die Anpassung über die Gleichung 92 in der Abbildung 5.2.48

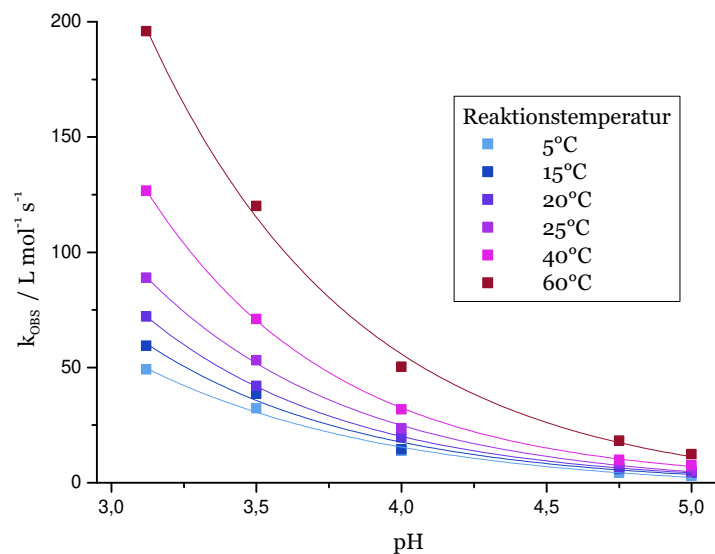


Abbildung 5.2.47: pH-Abhängigkeit der beobachtbaren Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ für unterschiedliche Messtemperaturen mit Interpolation der Messwerte mit einer exponentiellen Funktion zur Verbesserung der Übersichtlichkeit.

aufgetragen. Die aus der Anpassung bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der beiden Teilreaktion und des pK_s -Werts der Flusssäure, die dem Wendepunkt der Funktion entspricht, sind in der Legende einzusehen.

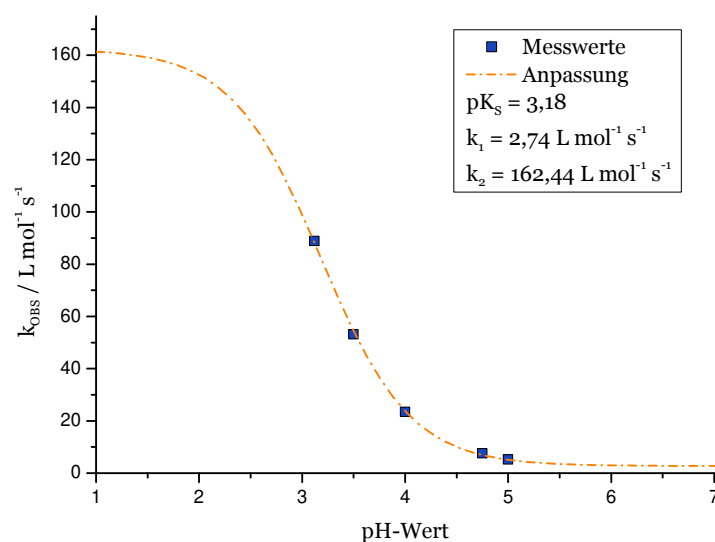


Abbildung 5.2.48: pH-Abhängigkeit der beobachtbaren Reaktionsgeschwindigkeit und Anpassung zur Berechnung der Einzelreaktionen am Beispiel der Reaktionstemperatur von 25°C nach Gleichung 92.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Reaktion zu $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ mit HF deutlich schneller abläuft als mit Fluorid. Diese Tatsache wurde auch schon von NEMES *et al.* berichtet. Jedoch wurde in dieser Arbeit nur in einem Bereich zwischen pH 4,6 und 6,0 gemessen.^[224] Mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode konnte der messbare pH-Wertbereich zu niedrigeren Werten hin verschoben werden. Trotzdem konnte nur der Wendepunkt der Funktion erreicht werden, wodurch die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion

mit HF einem größeren Messfehler unterliegt, da hier eine weite Extrapolation erfolgen muss. Der bestimmte pK_S -Wert der Flusssäure von 3,18 ist sehr passend zum Literaturwert von 3,17.^[237, 239] Dadurch bestätigt sich, dass die Änderung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit auf das HF/F^- -Gleichgewicht zurückzuführen ist. Eine katalytische Wirkung von Protonen bei der Reaktion kann dadurch ausgeschlossen werden.

Ein breiterer pH-Messbereich wäre wünschenswert, wodurch die Extrapolation der Funktion (vgl. Abbildung 5.2.48) weiter untermauert wäre, jedoch limitiert die Bildung von Aluminiumhydroxiden im Basischen und die mangelnde Stabilität des $[\text{Al}(\text{edta})]^-$ -Komplexes im Sauren den verfügbaren Messbereich.

In der Tabelle 5.2.12 sind die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen 90 und 91 bei verschiedenen Messtemperaturen aufgelistet. Diese Messdaten sind im EYRING-Plot in der Abbildung 5.2.49 aufgetragen.

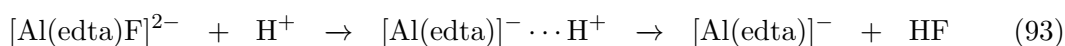
Tabelle 5.2.12: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ durch HF (Gleichung 90) bzw. F^- (Gleichung 91) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur	$k_1 / \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$	$k_2 / \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$
5°C	2,00	91,7
15°C	2,39	109,9
20°C	2,51	130,8
25°C	2,74	162,4
40°C	2,86	228,9
60°C	6,90	358,7

Aus den Daten lässt sich ableiten, dass die Reaktion mit HF als Reaktionspartner rund 50-fach schneller abläuft als die Reaktion mit Fluorid. Im EYRING-Plot zeigt sich eine hohe Standardabweichung für die Bestimmung von k_1 , welche auf die niedrigen Geschwindigkeitskonstanten und damit auf höhere relative Fehler der Methode zurückzuführen ist.

Neben der pH-Abhängigkeit der Bildungsreaktion kann aus diesen Experimenten auch die pH-Abhängigkeit der Zerfallsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ bestimmt werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass wegen der schon genannten Gründe der Fehler der bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten größer ausfällt. Deshalb wurde auf eine detaillierte Auswertung verzichtet und nur eine Abschätzung der Ergebnisse vorgenommen.

Die Abbildung 5.2.50 zeigt die über die Anpassung der Differenzialgleichung bestimmten Komplexzerfallsgeschwindigkeiten. Auch die Zerfallsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ zeigt bei niedrigeren pH-Werten eine Beschleunigung, sodass von einer Beteiligung von Protonen bei der Zerfallsreaktion ausgegangen werden muss. Ein mögliches Reaktionsschema ist mit der Gleichung 93 gegeben. Weitere Untersuchungen sind jedoch notwendig, um konkrete Aussagen zur Abhängigkeit der Reaktion vom pH-Wert treffen zu können.



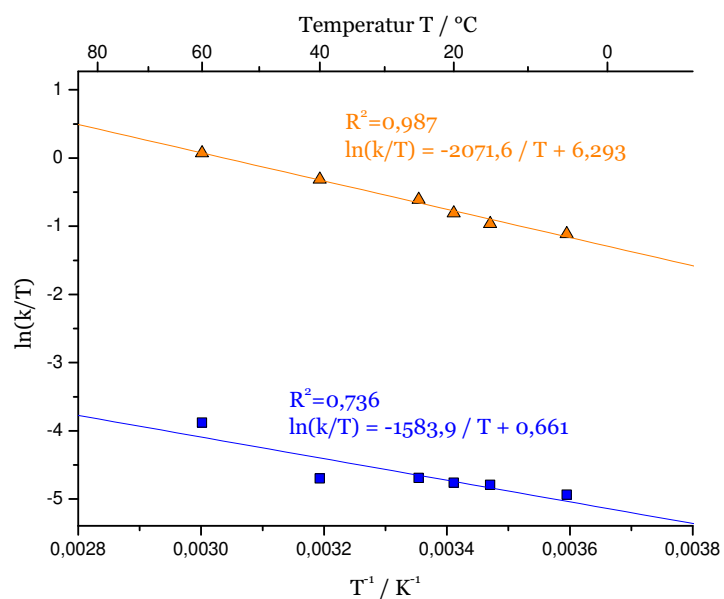


Abbildung 5.2.49: EYRING-Plot der Bildungsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ mit F^- nach Gleichung 90 ■ und mit HF nach Gleichung 91 ▲.

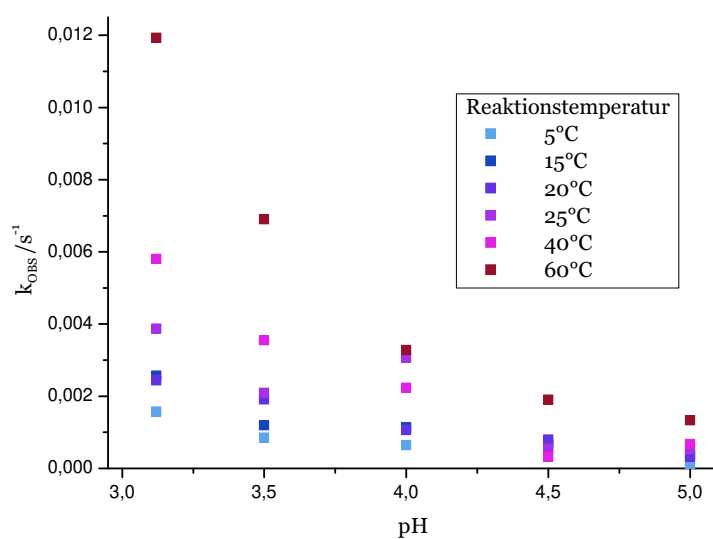


Abbildung 5.2.50: pH-Abhängigkeit der beobachtbaren Reaktionsgeschwindigkeit des Komplexzerfalls von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ bei unterschiedlichen Messtemperaturen.

5.2.9 Zusammenfassung und Vergleich der erhaltenen kinetischen Daten

Für die Untersuchung der Reaktionskinetik des Al-edta-F-Komplexsystems wurden in dieser Arbeit unterschiedliche Methoden angewendet, um die Messdaten, die mittels Simulation der dynamischen Chromatogramme erhalten werden konnten, zu verifizieren und einordnen zu können.

Die chromatographischen Parameter, wie die gewählte Flussrate, Säulenlänge, Injektionsvolumen sowie die Zusammensetzung der Probe, haben, wie es auch theoretisch zu erwarten ist, keinen Einfluss auf die bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit in der dynamischen Ionenaustauschchromatographie, wie dies im Abschnitt 5.2.3 ausführlich gezeigt werden konnte.

Mit Hilfe von Peak-Parking-Experimenten konnten die aus der Simulation der dynamischen Chromatogramme ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten bestätigt werden (vgl. Abschnitt 5.2.4 bzw. Abbildung 5.2.51). Bei Änderung der Eluentkonzentration verändert sich jedoch die bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit der Zerfallsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{-2}$. Diese Tatsache wurde nicht erwartet. Die Beobachtung lässt sich aber erklären, wenn unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten in der mobilen Phase (dem Eluenten) und der stationären Phase bei der chromatographischen Trennung angenommen werden. Diese These konnte über die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit in der Eluent-Matrix bestätigt werden, wie es in Abschnitt 5.2.7 erläutert wurde. Dabei ließ sich feststellen, dass die Reaktion in der Eluentmatrix deutlich schneller abläuft im Vergleich zur Reaktion in der stationären Phase des Austauschermaterials.

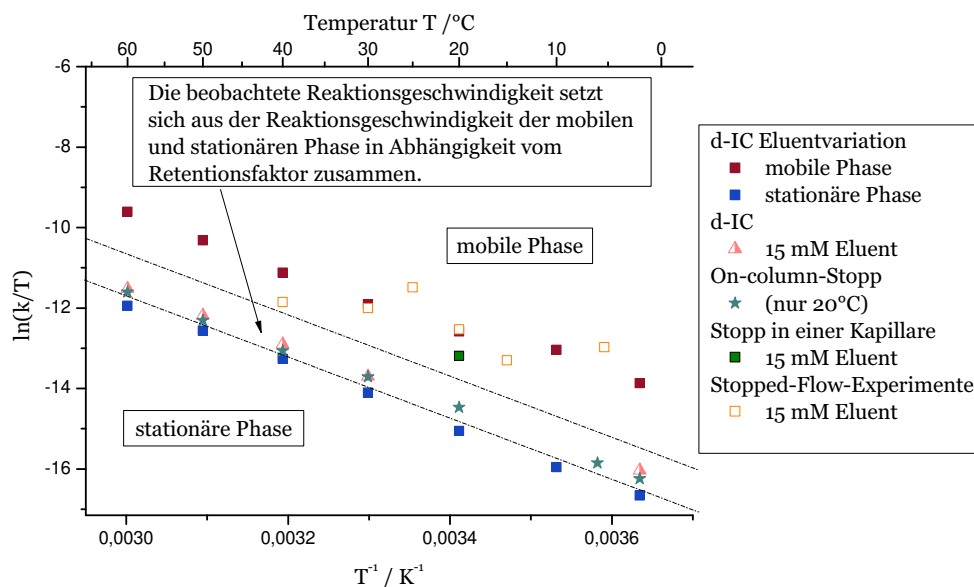


Abbildung 5.2.51: Vergleichender EYRING-Plot der in dieser Arbeit gemessenen Geschwindigkeit der Komplexzerfallsreaktion von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ nach Gleichung 89 bei einem pH-Wert von 4.

In der Abbildung 5.2.51 sind die aus den einzelnen Experimenten erhaltenen Zerfallsgeschwindigkeiten des Komplexes $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ im EYRING-Plot vergleichend aufgetragen. Daraus lässt sich einfach ableiten, bei welchen Experimenten durch das Verteilungsgleichgewicht zwischen mobiler und stationärer Phase des Analyten nur eine mittlere Reaktionsgeschwindigkeit zu messen ist. Dagegen zeigt die Abbildung die Experimente mit höheren Zerfallsgeschwindigkeiten deutlich, in denen der Analyt zu großen Teilen bzw. ausschließlich in der Eluentmatrix vorliegt.

Für viele Anwendungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösung von Interesse, um Reaktionen nachvollziehen zu können und um in Hinblick auf komplexe Probenzusammensetzungen mögliche kinetisch kontrollierte Reaktionen ausfindig machen zu können. Die in dieser Arbeit vorgestellte Möglichkeit, die Geschwindigkeit einer Reaktion aus dynamischen Chromatogrammen zu bestimmen, lässt aber nicht direkt auf diese Reaktionsgeschwindigkeit in Lösung schließen. Erst durch Auswertung von Chromatogrammen mit unterschiedlichen Retentionszeiten des Analyten ist es möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösung zu ermitteln. Der Messaufwand sowie die Zeit zur Auswertung der Messdaten ist jedoch groß.

Ebenso sind die Reaktionen mit Reaktanten, die ein Säure-Base-Gleichgewicht ausbilden, wie in dieser Arbeit ausschließlich betrachtet, für kinetische Untersuchungen besonders herausfordernd, da zur Messung von Geschwindigkeitskonstanten alle Teilreaktionen, die im System ablaufen, bekannt sein müssen.

Die in dieser Arbeit gezeigte Auswertung von dynamischen Chromatogrammen stellt indessen ein exzellentes Werkzeug dar, um Speziesverteilungen von Proben mit reaktiven Analyten bestimmen zu können. Dafür kann die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit mit Vergleichslösungen über die Simulation bestimmt werden und für die Auswertung unbekannter Proben im Simulationsskript gesetzt werden. Die niedrige Nachweisgrenze der ICP-MS-Detektion macht zusätzlich sehr kleine Probenkonzentrationen analytisch zugänglich.

Die Bildungsreaktionsgeschwindigkeit von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ nach den Gleichungen 90 und 91 (Seite 140) wurden auch schon von NEMES *et al.* über potentiometrische Messungen und ^{19}F -NMR Spektrometrie bestimmt.^[224] Ein Vergleich mit denen in dieser Arbeit ermittelten Werten ist in der Tabelle 5.2.13 aufgeführt.

Tabelle 5.2.13: Vergleich der in dieser Arbeit (Stopped-Flow-Methode) bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ mit HF (Gleichung 90) bzw. F^- (Gleichung 91) mit den von NEMES *et al.* erhaltenen Werten für 25°C.^[224]

Reaktion	diese Arbeit	NEMES <i>et al.</i>
	0,015 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3	1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ NaNO_3
$[\text{Al}(\text{edta})]^- + \text{F}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$	2,7 $\frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$	$20,7 \pm 0,3 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$
$[\text{Al}(\text{edta})]^- + \text{HF} \rightarrow [\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-} + \text{H}^+$	162 $\frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$	$407 \pm 93 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$

Die in dieser Arbeit über die modifizierte Stopped-Flow-Methode erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen liegen deutlich niedriger als die von NEMES *et al.* publizierten Werte. Möglicherweise ist der Unterschied auf die deutlich niedrigere Ionenstärke der Messung in dieser Arbeit zurückzuführen. Eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei den für die Untersuchung verwendeten vergleichsweise niedrigen NH_4NO_3 -Konzentrationen von der Ionenstärke konnte jedoch nicht festgestellt werden.

5.3 Modellsystem Aluminium-Oxalsäure

Komplexe von Aluminium mit Oxalsäure-Liganden sind dafür bekannt, dass sie nicht ausreichend stabil für eine chromatographische Trennung sind und die Reaktionsgeschwindigkeit auf der Zeitskala der Chromatographie liegt. Aus diesem Grund könnte sich die Simulation der dynamischen Chromatogramme solcher Komplexe als hilfreich erweisen, um quantitative Speziesanalysen dieser Aluminiumverbindungen mittels Chromatographie zu ermöglichen. Eine besondere Bedeutung kommt den Aluminium-Oxalsäure-Komplexen bei der Detoxifizierung von Aluminium in Pflanzen zu. So akkumuliert z.B. Buchweizen *Fagopyrum esculentum* Moench aus der Nährlösung aufgenommenes Aluminium in Form von nicht schädlichen Aluminium-Oxalat-Komplexen in den Blättern.^[177] Mit der dynamischen Ionenchromatographie mit ICP-MS Kopplung könnte somit eine neue Methode etabliert werden, die bei niedrigen Nachweisgrenzen eine Aluminiumspeziesanalyse in biologischen Proben zulässt.

C. WINTER hat in seiner Masterarbeit bereits ionenaustauschchromatographische Analysen mit dem Metall-Ligand-System durchgeführt und konnte eine Zerfallsreaktion des Komplexes $[\text{AlOx}]^+$ zu „freiem“ Al^{3+} während einer kationenchromatographischen Trennung beobachten.^[240] Über die ^{17}O -NMR-Spektroskopie ist die Wasseraustauschrate dieses Komplexes mit 109 s^{-1} (25°C) bestimmt worden. Somit ist die Wasseraustauschrate deutlich schneller als der Komplexzerfall und liegt nicht auf der Zeitskala der Chromatographie.^[241]

Ebenso konnte C. WINTER eine Zerfallsreaktion des Komplexes $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ während der anionenaustauschchromatographischen Trennung (PHENOMENEX STAR IONTM A300) und ICP-OES Detektion beobachten. Aufgrund der hohen Retentionszeit des Komplexes ($\sim 50\text{ min}$) bei dem gewählten NH_4SO_4 -Eluenten ($20\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$) bei einer Trenntemperatur von 0°C konnte jedoch keine Simulation des Zerfalls mit der von ihm entworfenen EXCEL-Simulation durchgeführt werden, sodass nur eine Abschätzung der Größenordnung erfolgte ($k_{283\text{ K}} \sim 0,003\text{ s}^{-1}$).^[240]

O. PEETZ untersuchte in seiner Masterarbeit ebenfalls verschiedene Komplexe von Aluminium mit organischen Säuren zur qualitativen Speziesbestimmung, darunter auch mit Oxalsäure-Liganden, wobei die ionenchromatographische Trennung bei möglichst niedrigen Temperaturen erfolgte, um die Reaktionsrate für eine Auswertung der Signalfächen so klein wie möglich zu halten.^[178]

Ableitend aus den genannten Vorarbeiten ist es von Interesse, die dynamischen Chromatogramme der $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ enthaltenden Modelllösungen eingehender zu untersuchen, um die während des Trennvorgangs ablaufenden Reaktionen und deren Geschwindigkeit bestimmen zu können. Dafür wurde ein pH-Wert von 4 für die Untersuchungen ausgewählt, da sich unter diesen Bedingungen in Modelllösungen aus Aluminium und Oxalsäure viel des Komplexes $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ bildet.^[242–244] Bei höheren pH-Werten werden zusätzlich Aluminiumhydroxide dargestellt und es können mehrkernige Aluminiumkomplexe, wie z.B. $[\text{Al}_2\text{Ox}_4]$, in den Modelllösungen entstehen, wodurch die Interpretation der dynamischen Chromatogramme aufgrund der Zunahme der in der Probe enthaltenen Spezies erschwert wird.^[245]

Die Abbildung 5.3.1 zeigt die möglichen Aluminium-Oxalat-Komplexe und die dazugehörigen

Nettoretentionswege für die Komplexbildung bzw. den Komplexzerfall, die in den Modelllösungen bei einem pH-Wert von 4 erwartet werden können.

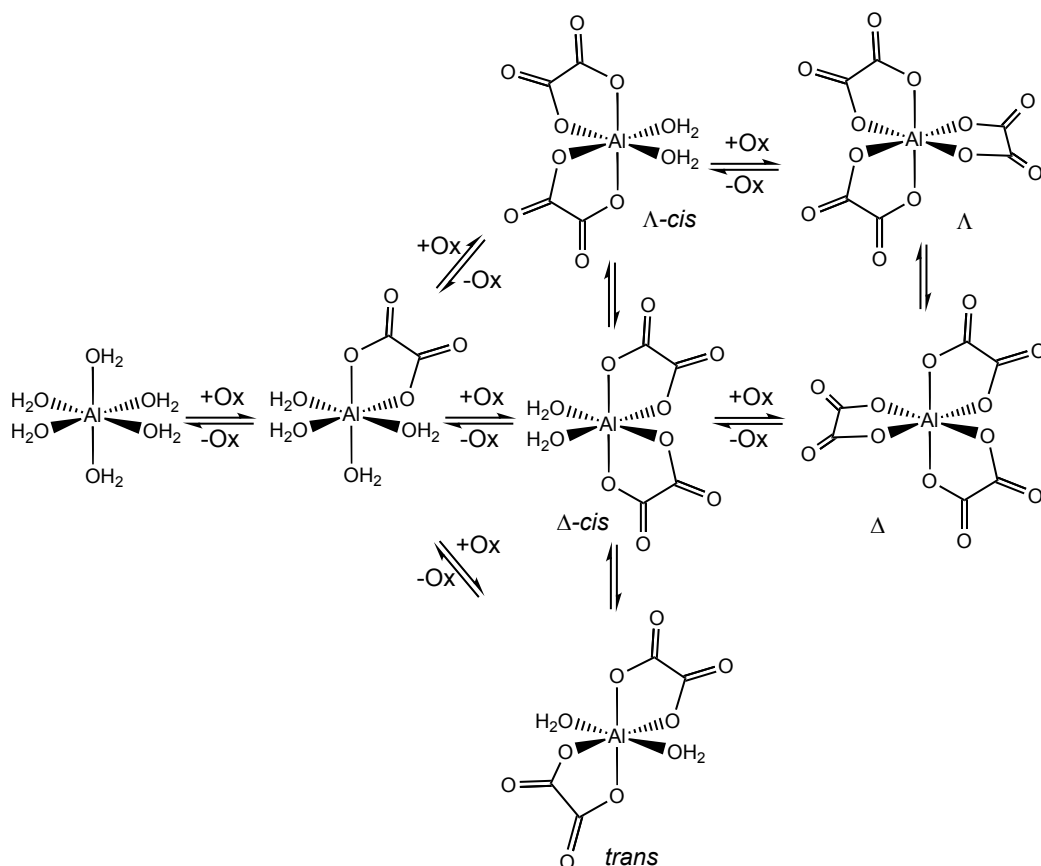


Abbildung 5.3.1: Mögliche Reaktionen des Aluminium-Oxalat-Komplexsystems (Die Formalladung der Komplexe wurde zur verbesserten Übersicht vernachlässigt).^[243]

Die Reaktion zwischen den *cis*- und *trans*-Komplexen von $[\text{AlOx}_2]^-$ läuft sehr schnell ab ($k_{278\text{K}} = 1,5\text{ s}^{-1}$; $k_{323\text{K}} = 60\text{ s}^{-1}$), wie mittels dynamischer NMR-Spektroskopie ermittelt werden konnte.^[156] Diese Reaktion wird deshalb weit oberhalb der Zeitskala der Chromatographie erwartet. Im Chromatogramm wird nur ein Signal mit einem Mittelwert aus den Retentionszeiten des *cis*- und *trans*-Isomers erwartet. Durch die schnelle Austauschreaktion kann chromatographisch nicht zwischen beiden Verbindungen unterschieden werden. Deshalb werden beide Komplexe im Folgenden als $[\text{AlOx}_2]^-$ zusammengefasst. Für die Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ wird somit auch die Gesamtkonzentration von *cis*- und *trans*- $[\text{AlOx}_2]^-$ verwendet, wodurch das kinetische Modell, welches der Simulation der Chromatogramme zugrunde liegt, deutlich einfacher ausfällt als in Abbildung 5.3.1 gezeigt. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass die Δ - und Λ -Komplexe gleiches kinetisches Verhalten zeigen. Zusätzlich kann angenommen werden, dass auf der verwendeten Anionentrennsäule keine Auftrennung der gezeigten Enantiomere erfolgen kann. Dadurch kann auch diese Reaktion für das kinetische System zur Simulation der Chromatogramme vernachlässigt und alle Spezies mit drei Oxalatliganden für die folgende Betrachtung der dynamischen Chromatogramme als $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ zusammengefasst werden.

Im Abschnitt 5.3.2 wird anhand der gemessenen Chromatogramme im Detail dargelegt, welche Reaktionen während der chromatographischen Trennung beobachtet werden und aus diesem Grund für die Simulation der Chromatogramme berücksichtigt werden müssen.

5.3.1 Theoretische Spezieszusammensetzung des Modellsystems

Wie schon bei den Al-edta-F Modelllösungen wurde eine Aluminiumkonzentration von $10 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ ausgewählt, da diese Analytkonzentration deutlich über der Nachweisgrenze der ICP-MS-Detektion nach der chromatographischen Trennung liegt und damit für die Untersuchungen ein möglichst geringes Rauschen des Detektorsignals zu erwarten ist. Die Tabelle 5.3.1 zeigt für verschiedene Stoffmengenanteile von Oxalsäure in den Modelllösungen die zu erwartende theoretische Speziesverteilung. Ableitend aus den Vorarbeiten ist davon auszugehen, dass nur die Komponenten $[\text{AlOx}_2]^-$ und $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ mittels des verwendeten Anionenaustauschers eine ausreichende Retention erfahren, solange eine isokratische Elution erfolgt, die notwendig für die Auswertung der erhaltenen Speziesverteilung ist.^[177] Die möglichen Hydroxide der Komplexe stellen sehr labile Verbindungen dar, wodurch die einzelnen Hydroxid-Komplexe unter der Hauptaluminiumoxalatspezies für die chromatographische Betrachtung zusammengefasst werden können. Für die kinetischen Untersuchungen eignen sich Modelllösungen, die zu großen Anteilen $[\text{AlOx}_2]^-$ und $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ enthalten. Dementsprechend scheiden die Modelllösungen mit einem Stoffmengenanteil der Oxalsäure von unter 4 für die Versuche aus. Oberhalb von 10 Äquivalenten von Oxalsäure in der Modelllösung ändert sich die Spezieszusammensetzung nur noch marginal, da die sechs Bindungsstellen des Aluminiums für eine Koordination des Oxalsäureliganden bei dem Komplex $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ vollständig abgesättigt sind.

Tabelle 5.3.1: Thermodynamisch berechnete Speziesverteilung des Al-Ox-Modellsystems bei einem pH-Wert von 4 und bei 25°C für unterschiedliche Stoffmengenverhältnisse von Al zu Oxalsäure. Die Berechnung erfolgte mit VISUAL MINTEQ und die verwendeten thermodynamischen Konstanten sind im Anhang (Tabelle 10.1.1 und 10.1.2) aufgelistet.

Name	Konzentration / $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$		Anteil / %			
	Al	Ox^{2-}	¹⁾ Al^{3+}	²⁾ $[\text{AlOx}]^+$	³⁾ $[\text{AlOx}_2]^-$	$[\text{AlOx}_3]^{3-}$
1:1	0,37	0,37	8,5	83,2	8,3	–
1:2	0,37	0,74	–	14,9	79,7	5,4
1:3	0,37	1,11	–	1,7	64,6	33,7
1:4	0,37	1,47	–	0,6	45,9	53,5
1:5	0,37	1,85	–	0,3	33,6	66,1
1:10	0,37	3,70	–	–	12,9	87,1
1:20	0,37	7,40	–	–	5,1	94,9
1:50	0,37	18,5	–	–	1,5	98,5
1:100	0,37	37,0	–	–	0,5	99,5

¹⁾ $\sum \text{Al}^{3+}, [\text{AlOH}]^{2+}, [\text{Al}(\text{OH}_2)]^+$ ²⁾ $\sum [\text{Al}(\text{OH})_2\text{Ox}]^-, [\text{Al}(\text{OH})\text{Ox}]^+$

³⁾ $\sum [\text{Al}(\text{OH})\text{Ox}_2]^{2-}, [\text{AlOx}_2]^-$

Aufgrund der gezeigten theoretischen Spezieszusammensetzung wurden die in Tabelle 5.3.2 eingetragenen Modelllösungen für die experimentellen Untersuchungen ausgewählt. Diese decken einen möglichst breiten Bereich der Spezieszusammensetzung von $[\text{AlOx}_2]^-$ und $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ ab, ohne Gefahr zu laufen, nicht trennbare und damit nicht detektierbare Analyten in den Testproben zu generieren. In der Tabelle 5.3.2 sind zusätzlich die theoretischen Spezieszusammensetzungen der verwendeten Modelllösungen eingetragen, die sich thermodynamisch aus den Einwaagen Oxalsäure und Aluminiumnitrat ergeben (vgl. Tabelle 7.6.3). Die Spezies $[\text{AlOx}]^+$, die in allen Lösungen einen theoretischen Anteil von unter 1% aufweist, wurde dabei vernachlässigt.

Tabelle 5.3.2: Thermodynamisch berechnete Speziesverteilung des Al-Ox-Modellsystems bei einem pH-Wert von 4 und bei 25°C für die verwendeten Modelllösungen (vgl. Tabelle 7.6.3). Die verwendeten thermodynamischen Konstanten sind im Anhang (Tabelle 10.1.1 und 10.1.2) aufgelistet.

Al:Ox-Verhältnis	Anteil /%	
	$[\text{AlOx}_2]^-$	$[\text{AlOx}_3]^{3-}$
1:4	46,9	53,1
1:5	35,5	64,5
1:6	28,2	71,8
1:7	23,4	76,6
1:8	18,7	81,3
1:9	17,3	82,7
1:10	15,3	84,7

5.3.2 Chromatogramme des Modellsystems

Die Trennung der homoleptischen Aluminium-Oxalat-Komplexe mit 2 bzw. 3 Liganden kann aufgrund der unterschiedlichen negativen Ladung durch Anionenaustauschchromatographie erfolgen (STAR ION A300).^[177, 178] In der Abbildung 5.3.2 sind die erhaltenen Chromatogramme dargestellt, wie sie für die Modelllösung Al:Ox 1:10 (vgl. Tabelle 5.3.2) bei verschiedenen Trennsäulentemperaturen erhalten werden. Da zu erwarten ist, dass dieselbe Modelllösung auch die gleiche Speziesverteilung zu Beginn der chromatographischen Trennung zeigt, sind die Unterschiede in den Chromatogrammen bei verschiedenen Trenntemperaturen ausschließlich auf veränderte Reaktionsgeschwindigkeiten und unterschiedliche Retentionsfaktoren der Analyten zurückzuführen. Aus diesem Grund eignet sich der Vergleich von Chromatogrammen bei verschiedenen Trenntemperaturen für einen Test, ob eine Reaktion eines Analyten während der chromatographischen Trennung vorliegt.

Der einfach negativ geladene Komplex $[\text{AlOx}_2]^-$ zeigt nur eine sehr kurze Retentionszeit, wogegen der dreifach negativ geladene Komplex $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ eine deutlich höhere Retentionszeit aufweist. Zusätzlich zu der Verschiebung der Retentionszeiten bei Variation der Trenntemperatur kann deutlich der Zerfall des $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ -Komplexes beobachtet werden. Mit steigender Temperatur verringert sich die mit dem ICP-MS für das $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ detektierte

Signallfläche und gleichzeitig bildet sich eine „Reaktionswanne“ zwischen der Retentionszeit von $[\text{AlOx}_2]^-$ und $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ aus. Bei der Trenntemperatur von 30°C lässt sich kein Signal für den $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ -Komplex im Chromatogramm erkennen, da der gesamte Anteil des in der injizierten Modelllösung befindlichen $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ während der Trennung zerfallen ist. Zusätzlich verändert sich auch das Signal vom $[\text{AlOx}_2]^-$ -Peak, welches ebenfalls mit ansteigender Temperatur eine geringere Intensität aufweist. Es scheint, als ob mit steigender Temperatur drei Signalmaxima und damit drei verschiedene Komponenten getrennt werden.

Wie deutlich den Chromatogrammen der Abbildung 5.3.2(b) zu entnehmen ist, verringert sich das Integral für das $[\text{AlOx}_2]^-$ -Signal mit steigender Trenntemperatur, woraus sich ableiten lässt, dass auch diese Aluminium-Spezies einer Reaktion während der chromatographischen Trennung unterliegt.

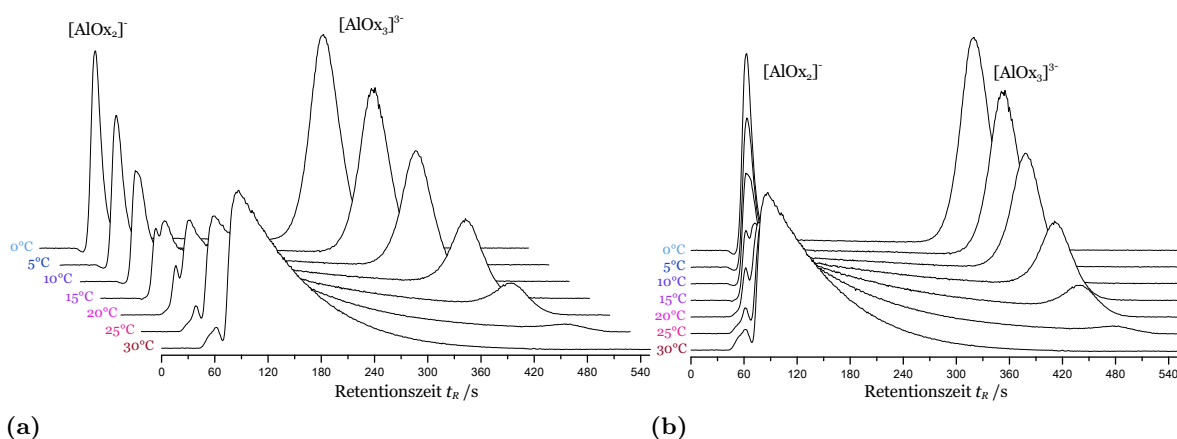
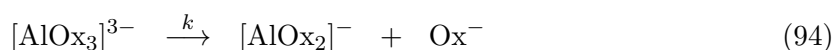


Abbildung 5.3.2: Normierte Chromatogramme der Al-Ox-Modelllösung 1:10 (pH 4) bei verschiedenen Temperaturen. (a) x- und y-Achsen mit Offset und (b) nur ein Offset der y-Achse zur besseren Vergleichbarkeit der Chromatogramme.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Ziel ist es, die ablaufenden Reaktionen während der Trennung zu identifizieren, um dadurch mit Hilfe der Simulation der gemessenen Chromatogramme auf die Speziesverteilung in der Probe und Reaktionsgeschwindigkeiten der beobachteten Reaktionen schließen zu können. Als initiale Annahme wurde untersucht, ob eine einzelne Reaktion nach Gleichung 94 die beobachteten Chromatogramme beschreiben kann.



Dafür wurde die Reaktion mit dem Simulationsprogramm angewendet und eine bestmögliche Anpassung an die gemessenen Chromatogramme vorgenommen. Die erhaltenen angepassten Chromatogramme sind in der Abbildung 5.3.3 für vier verschiedene Trenntemperaturen dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass für niedrige Trenntemperaturen eine gute Anpassung möglich ist, jedoch für höhere Trenntemperaturen die Anpassung zunehmend schlechter

ausfällt. Durch die Erhöhung der Temperatur werden alle stattfindenden kinetischen Prozesse während der Trennung beschleunigt, sodass als Ergebnis davon ausgegangen werden kann, dass die Reaktion 94 nicht alle stattfindenden reaktiven Prozesse während der Trennung beschreibt. Anzumerken ist, dass die mit steigender Trenntemperatur kleiner werdende Signalfäche des $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ -Komplexes hinreichend durch die Simulation beschrieben werden kann, jedoch die Signalfäche und Signalform von $[\text{AlOx}_2]^-$ nicht den Messungen entspricht.

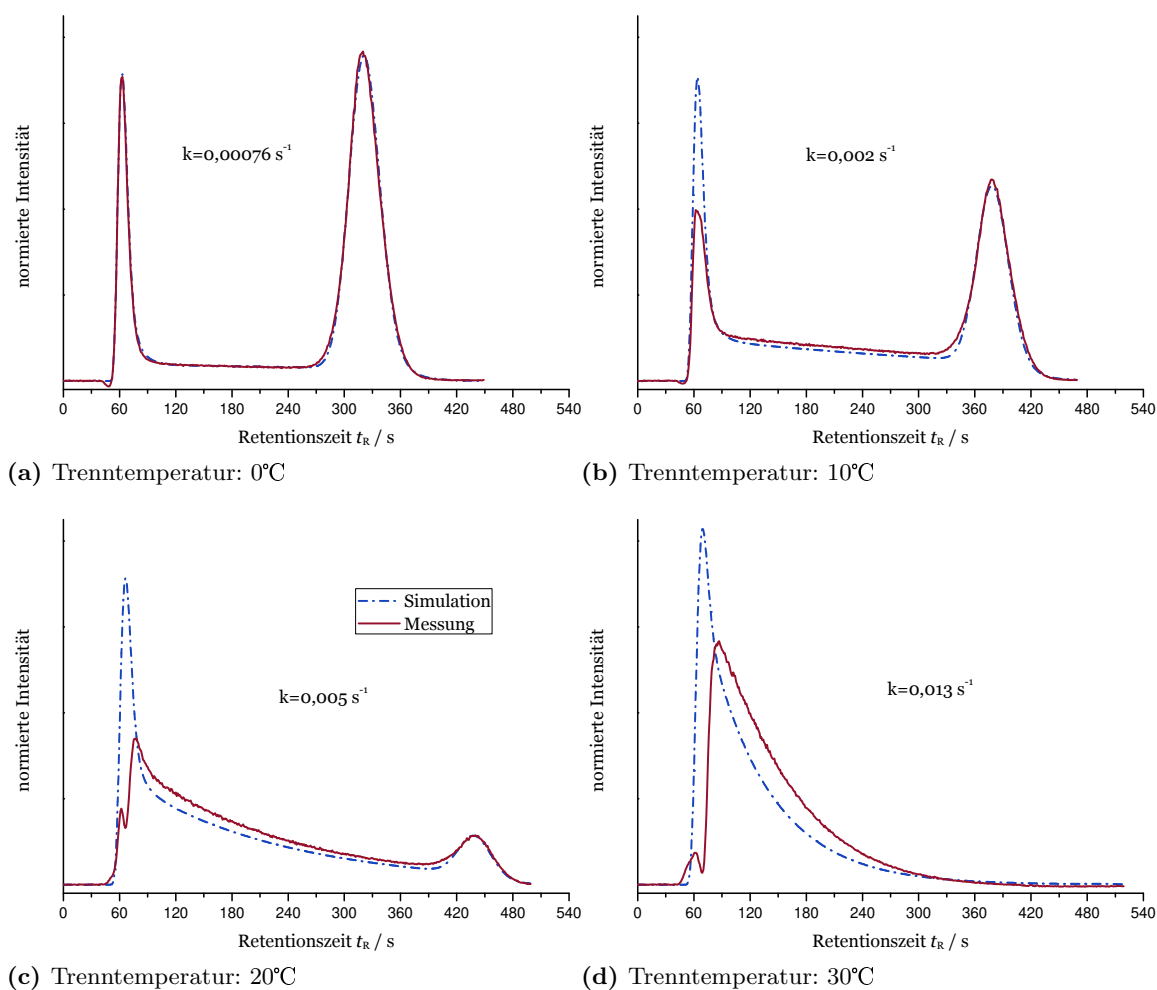


Abbildung 5.3.3: Normierte Chromatogramme der Al-Ox-Modelllösung 1:10 (pH 4) bei verschiedenen Temperaturen und simulierte Chromatogramme unter Berücksichtigung der Zerfallsreaktion von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ nach Gleichung 94

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Durch den langsamen Zerfall von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ zu $[\text{AlOx}_2]^-$ und der daraus resultierenden breiten Front des Komplexes $[\text{AlOx}_2]^-$ auf der Trennsäule ist eine Überlappung von $[\text{AlOx}_2]^-$ mit Oxalsäure gegeben. Außerdem ist aufgrund der Wahl des starken Eluenten von $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ davon auszugehen, dass die Oxalsäure und der $[\text{AlOx}_2]^-$ -Komplex nicht ausreichend voneinander getrennt werden können. Dadurch ist von einer lokalen Überscheidung der Konzentrationsprofile von Oxalsäure und $[\text{AlOx}_2]^-$ auf der Trennsäule auszugehen, wodurch eine bimolekulare

Bildung von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ nach Gleichung 95 als zusätzliche Reaktivität in Betracht gezogen werden muss. Eine Reaktion 1. Ordnung kann an dieser Stelle ausgeschlossen werden, da für dynamische Chromatogramme, die dieser zusätzlichen Reaktion unterliegen, eine deutlich anderes Muster der erhaltenen Chromatogramme erwartet wird (vgl. Abschnitt 5.1.2).



Die Auswirkungen eines solchen reaktiven Systems mit einer bimolekularen und einer unimolekularen Reaktion wurde schon in Abschnitt 5.1.5 theoretisch untersucht. Vorteilhaft für die Untersuchung ist, dass über den ICP-MS-Detektor auch die Retentionszeit der Oxalsäure durch die Messung von Kohlenstoff ($m/z = 12$) zu bestimmen ist. Es zeigt sich, wie den Chromatogrammen der Abbildung 5.3.4 zu entnehmen ist, dass die Signale der Oxalsäure und des Komplexes $[\text{AlOx}_2]^-$, wie zuvor postuliert, überlappen und dadurch die bimolekulare Reaktion als wahrscheinlich angenommen werden kann.

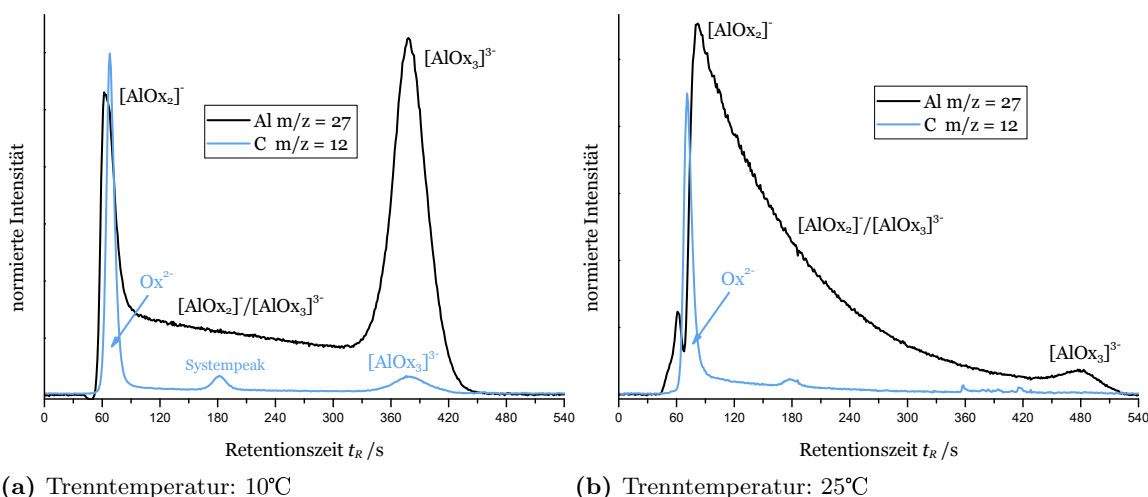


Abbildung 5.3.4: Normiertes Chromatogramm der Al-Ox-Modelllösung 1:10 (pH 4) mit Detektion von Aluminium ($m/z=27$) und Kohlenstoff ($m/z=12$) für zwei ausgewählte Trenntemperaturen von 10°C und 25°C.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27/12$.

Das Kohlenstoffchromatogramm der Modelllösung Al:Ox 1:10 wird von der „freien“ Oxalsäure aus der Probe dominiert, da ein großer Stoffmengenüberschuss an Oxalsäure nötig ist, um die Hauptkomponenten $[\text{AlOx}_2]^-$ und $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ zu großen Anteilen in der Modelllösung zu generieren (vgl. Tabelle 5.3.1). Im Vergleich der Aluminium- und Kohlenstoffdetektion, ist eine deutlich höhere Nachweisgrenze im Kohlenstoffchromatogramm festzustellen. Dieser Unterschied kann auf ein erhöhtes Untergrundsignal bei der Kohlenstoffdetektion sowie den geringeren Ionisierungsgrad von Kohlenstoff im Plasma und daraus folgend schlechtere Signal-Rausch-Verhältnisse zurückgeführt werden. Bei niedrigen Trenntemperaturen sieht man im Kohlenstoffchromatogramm auch die Aluminium-Oxalat-Komplexe über die kohlenstoffhal-

tigen Oxalatliganden detektieren, da die Signale der Komplexe, aufgrund der bei niedrigen Temperaturen langsamer ablaufenden Zerfallsreaktion, größere Signalkonzentrationen aufweisen.

Bemerkenswert ist, dass sich die Retentionszeit der Oxalsäure exakt zwischen den beiden scheinbaren Peaks befindet, die sich bei höheren Trenntemperaturen besonders herausarbeiten, wie es sich deutlich im Chromatogramm in Abbildung 5.3.4(b) darstellt. Unter der Annahme, dass hier eine bimolekulare Reaktion nach Gleichung 95 mit Oxalsäure vorliegt, lassen sich diese scheinbaren zwei Signale durch die ablaufende Reaktion erklären. Nur an der Stelle der Trennsäule, wo Oxalsäure in großen Konzentrationen verfügbar ist, ist eine bimolekulare Reaktion möglich, sodass an der Position der Retentionszeit von freier Oxalsäure deutlich mehr des $[\text{AlOx}_2]^-$ -Komplexes zu $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ mit höherer Retentionszeit reagieren kann. An dieser Position wird im Chromatogramm deshalb weniger Aluminium des $[\text{AlOx}_2]^-$ -Komplexes detektiert. Es entstehen so zwei Signale, die jedoch von nur einer Spezies stammen. Dieser Effekt der bimolekularen Reaktion während der Trennung wurde schon im Abschnitt 5.1.5 theoretisch beleuchtet. Als Ergänzung dazu zeigt die Abbildung 5.3.5 die Simulation der Konzentrationsverteilung aller Aluminium-Spezies auf der Trennsäule zu jedem Zeitpunkt der Trennung, sodass die kontinuierliche Entstehung des „Grabens“ durch die bimolekulare Reaktion ersichtlich wird.

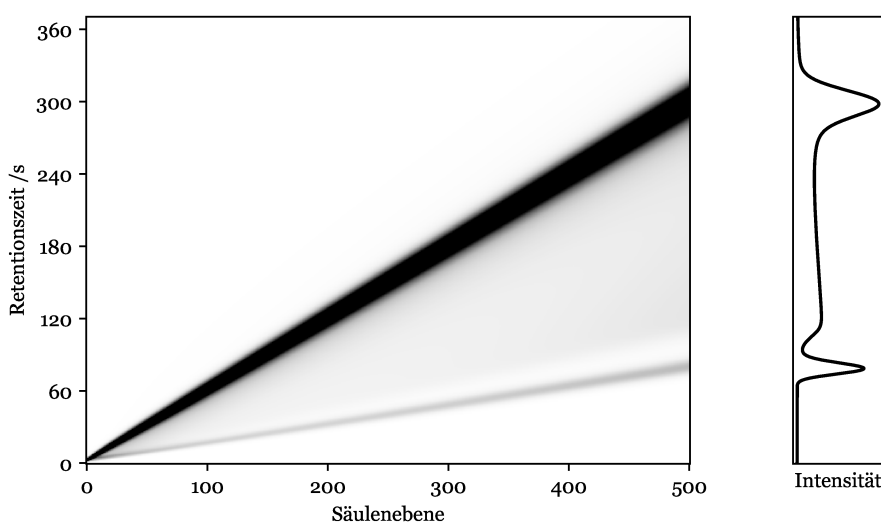


Abbildung 5.3.5: Simulation der Konzentrationsverteilung der Aluminiumspezies auf der Trennsäule während der Separation unter der Berücksichtigung einer Reaktion nach Gleichung 95.

Im Gegensatz zu den Anpassungen der simulierten Chromatogramme unter ausschließlicher Berücksichtigung der Zerfallsreaktion von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ (vgl. Abbildung 5.3.3) stimmen die Anpassungen unter Berücksichtigung der Reaktionen nach Gleichung 95 deutlich besser mit den beobachteten Messungen überein. Dies gilt im Besonderen für die höheren Trenntemperaturen. Die Anpassungen sind exemplarisch in der Abbildung 5.3.6 für 10°C und 25°C gezeigt.

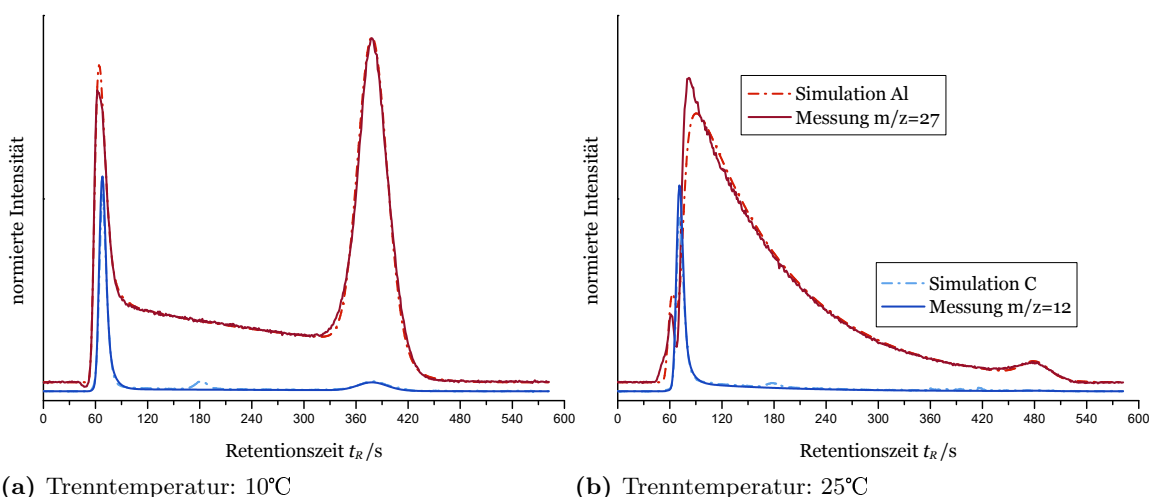


Abbildung 5.3.6: Normierte Chromatogramme der Al-Ox-Modelllösung 1:10 (pH 4) mit Detektion von Aluminium ($m/z=27$) und Kohlenstoff ($m/z=12$) im Vergleich zu den simulierten Chromatogrammen unter Berücksichtigung der Reaktion nach Gleichung 95.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27/12$.

5.3.3 Überprüfung der reaktiven Spezies durch Simulation verschiedener Modelllösungen

Zur Überprüfung, dass alle wesentlichen reaktiven Prozesse, die im Aluminium-Oxalsäure-Modellsystem während der chromatographischen Trennung ablaufen, mit der Reaktionsgleichung 95 beschrieben sind, können die Chromatogramme der verschiedenen Modelllösungen mit unterschiedlichen Anteilen an Oxalsäure (vgl. Tabelle 5.3.2) herangezogen werden. Die Modelllösungen unterscheiden sich in den zu erwartenden Konzentrationen an $[\text{AlOx}_2]^-$ und $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ sowie im Anteil an „freier“ Oxalsäure. Durch die bimolekulare Reaktion mit der Oxalsäure müsste mit geringerem Anteil des Reaktanten auf der Trennsäule die bimolekulare Reaktion langsamer ablaufen und dadurch weniger $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ gebildet werden. Der „Graben“ im Chromatogramm, der durch die Reaktion entsteht, würde dementsprechend schwächer ausfallen. Für die Simulation der Chromatogramme der unterschiedlichen Modelllösungen zeigt sich bei konstanten kinetischen Parametern sowie Peakparametern, dass alle Chromatogramme nur durch Anpassung der Probenzusammensetzung für die jeweiligen Modelllösungen gut angepasst werden können.

Die Abbildung 5.3.7 zeigt die erhaltenen Chromatogramme der verschiedenen Modelllösungen bei gleicher Trenntemperatur von 20°C exemplarisch. Dabei lässt sich, wie für die bimolekulare Reaktion erwartet, erkennen, dass der „Graben“ des Pseudo-Doppelpеaks mit steigendem Oxalsäuregehalt in der Probe zunimmt. In der Tabelle 5.3.3 sind die Konzentrationen an ungebundener Oxalsäure der einzelnen Modelllösung aufgelistet.

Die gute Anpassung der Simulationen an die Messdaten spricht dafür, dass mit der Gleichung 95 die hauptsächlich während der Trennung ablaufenden Reaktionen im Bereich von $0-30^\circ\text{C}$

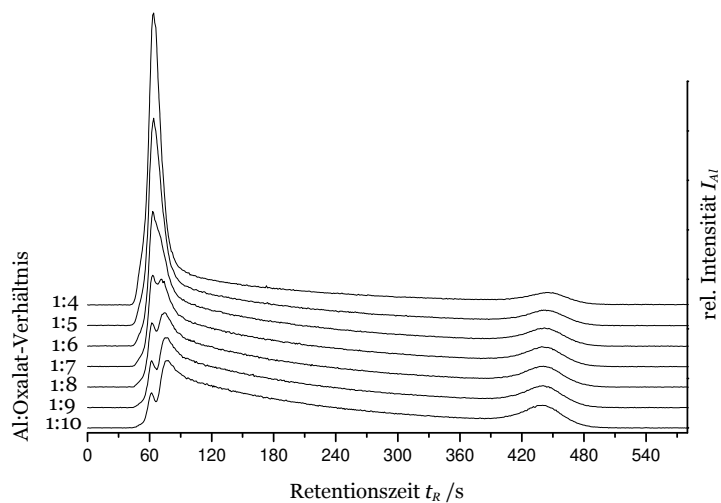


Abbildung 5.3.7: Vergleich der Chromatogramme unterschiedlicher Modelllösungen bei 20°C (vgl. Tabelle 5.3.2).

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate 0,2 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Trenntemperatur: 20°C; Eluent 60 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

ausreichend beschrieben sind, sodass dieses Reaktionsmodell im Folgenden für die weitere Auswertung der dynamischen Chromatogramme Verwendung findet.

Tabelle 5.3.3: Konzentration an „freier“ Oxalsäure bei einem pH-Wert von 4 und bei 25°C für die eingesetzten Modelllösungen (vgl. Tabelle 7.6.3). Die verwendeten thermodynamischen Konstanten sind im Anhang (Tabelle 10.1.1 und 10.1.2) aufgelistet.

Al:Ox-Verhältnis	Konzentration Ox
1:4	0,55 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$
1:5	0,88 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$
1:6	1,23 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$
1:7	1,57 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$
1:8	1,93 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$
1:9	2,34 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$
1:10	2,64 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$

5.3.4 Auswertung der dynamischen Chromatogramme

Mit den im vorangegangenen Abschnitt bestimmten reaktiven Analyten der verwendeten Al-Ox-Modelllösungen, die sich mit der Gleichung 95 beschreiben lassen, ist es nun möglich, die Chromatogramme, die für die sieben Modelllösungen bei verschiedenen Trenntemperaturen gemessen wurden, anzupassen und dadurch die Spezieszusammensetzung der jeweiligen Modelllösung zu bestimmen. Außerdem können die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten der zwei Reaktionen nach Gleichung 95 ermittelt werden.

Exemplarisch sind die Messungen und Simulationen der Aluminium-Oxalat-Modelllösung 1:10 in der Abbildung 5.3.8 gegenübergestellt. Die Chromatogramme dieser Modelllösung werden aufgrund des hohen Anteils an „freier“ Oxalsäure im besonderen Maße durch die bimolekulare Reaktion während der Trennung beeinflusst.

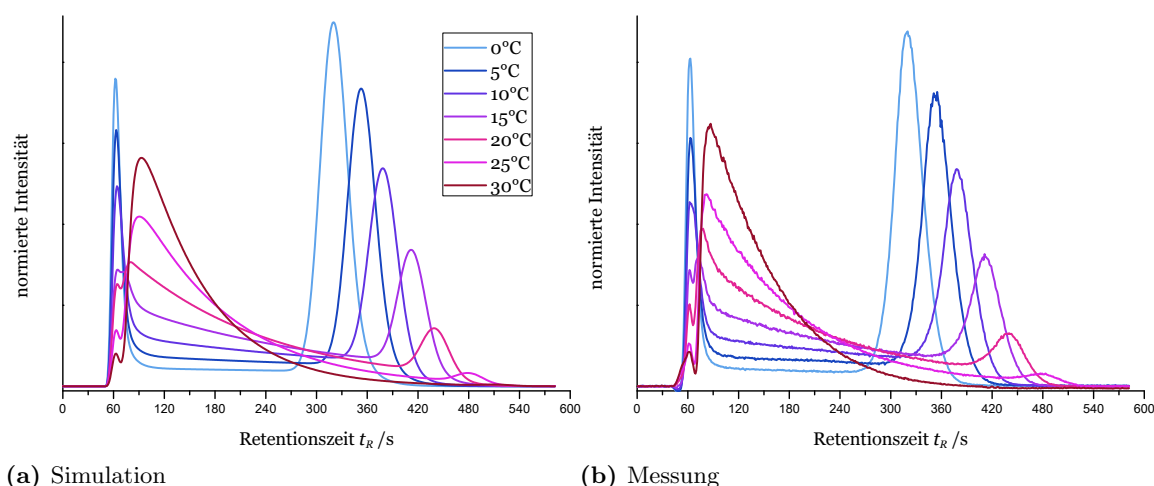


Abbildung 5.3.8: Vergleich von Simulationen (a) und Messungen (b) der Aluminium-Oxalat-Modelllösung 1:10 bei unterschiedlichen Trenntemperaturen.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung von Simulation und Messung über die verschiedenen Temperaturen hinweg. Ähnlich gute Anpassungen ergeben sich auch für die weiteren Modelllösungen, die nicht im Einzelnen gezeigt sind. In den Simulationen für die Anpassung der verschiedenen Modelllösungen wurde ausschließlich die Parameter für die Probenzusammensetzungen angepasst. Bei den verschiedenen Temperaturen ändern sich zum einen die kinetischen Konstanten, die für alle verwendeten Modelllösung gleich sind, und zum anderen die Retentionszeiten der Analyten, wie es auch zu erwarten ist.

Die Tabelle 5.3.4 listet die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der jeweiligen Trenntemperatur auf, die aus den Anpassungen der Simulation an die sieben Modelllösungen erhalten wurden. Aus diesen Messdaten lässt sich ein EYRING-Plot erstellen, der in der Abbildung 5.3.9 aufgetragen ist.

An dieser Stelle muss noch angemerkt werden, dass für die Anpassungen bei hohen Trenntemperaturen eine Extrapolation der Retentionszeit nötig ist, da bei hohen Zerfallsgeschwin-

Tabelle 5.3.4: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Bildungs- und Zerfallsreaktion von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ ($60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 ; pH 4) für verschiedene Temperaturen nach Gleichung 95.

Temperatur	Komplexzerfall $k_{-1 \text{ OBS}} / \text{s}^{-1}$	Komplexbildung $k_{1 \text{ OBS}} / \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$
0°C	$0,89 \cdot 10^{-3}$	1
5°C	$1,44 \cdot 10^{-3}$	3
10°C	$2,35 \cdot 10^{-3}$	4
15°C	$3,60 \cdot 10^{-3}$	12
20°C	$5,75 \cdot 10^{-3}$	20
25°C	$8,95 \cdot 10^{-3}$	40
30°C	$13,67 \cdot 10^{-3}$	80

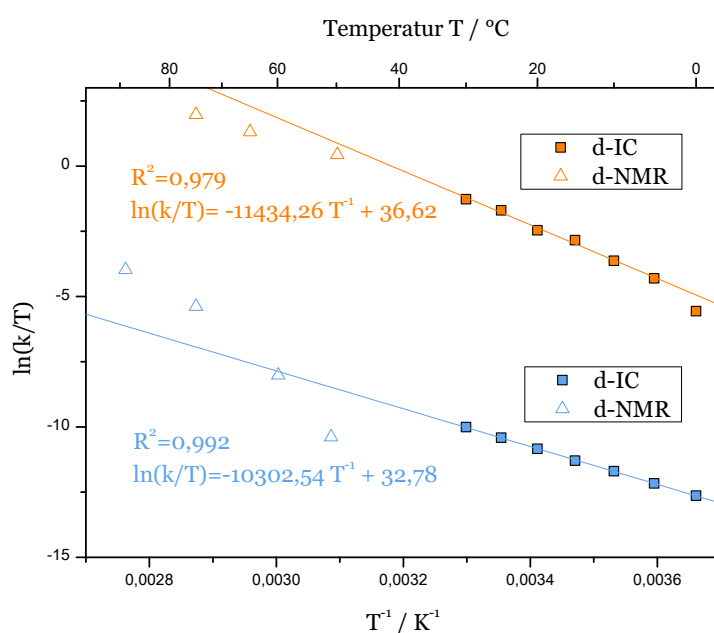


Abbildung 5.3.9: EYRING-Plot der Bildungs- (orange) und Zerfallskinetik (blau) von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ im Vergleich zu Messwerten, die über dynamische NMR-Spektroskopie ermittelt wurden.^[156]

digkeiten des $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ -Komplexes kein Restsignal im Chromatogramm detektierbar ist, um die nötige Retentionszeit des Analyten für die Simulation ableiten zu können. Ebenso musste die Retentionszeit von $[\text{AlOx}_2]^-$ extrapoliert werden, da durch den „Graben“ bei hohen Trenntemperaturen die Retentionszeit nicht aus dem Chromatogramm abzulesen ist. Für diese Extrapolationen ist die Auftragung über einen VAN'T HOFF-Plot geeignet, weil darüber der Retentionsfaktor gegenüber der Trenntemperatur in einen linearen Zusammenhang gebracht werden kann. Diese Auftragung ist der Abbildung 5.3.10 zu entnehmen. Bei der Verwendung der Messdaten gilt es zu beachten, dass die bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten bei einem pH-Wert von 4 des Eluenten ermittelt wurden. Die Abhängigkeit der beobachteten Reaktionen vom pH-Wert des Eluenten wird im Abschnitt 5.3.8 weiterführend untersucht.

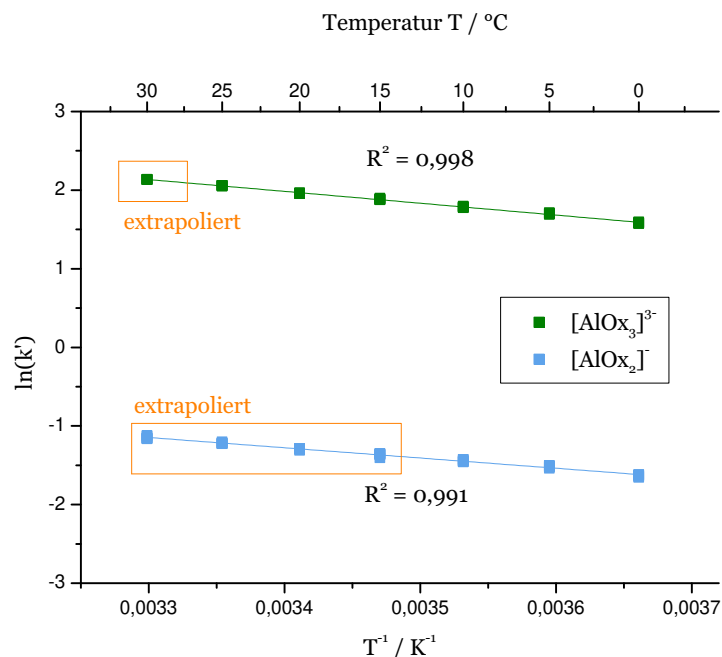


Abbildung 5.3.10: VAN'T HOFF-Plot der Aluminium-Oxalat-Komplexe für die Trennung mit der STAR ION A300 2x100 mm und einem $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 Eluenten bei pH 4.

Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten können mit Messwerten verglichen werden, die über dynamische-NMR-Spektroskopie, der Selbstaustauschrate der Oxalsäure im $[AlOx_3]^{3-}$ -Komplex, ermittelt wurden.^[156] Diese Messungen wurden ebenfalls bei einem pH-Wert von 4 durchgeführt.

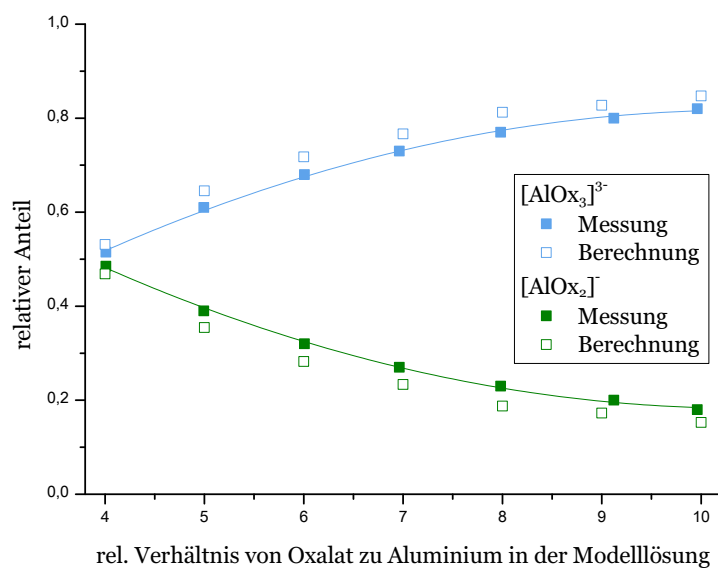
Es zeigt sich, dass eine vergleichbare Größenordnung der Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt werden kann. Dabei muss angemerkt werden, dass die Autorin die Daten als nicht ausreichend statistisch abgesichert betrachtet hat. Die beobachtete Reaktion ist auf der Zeitskala der NMR-Spektroskopie vergleichsweise langsam und deshalb sind hohe Reaktionstemperaturen ($>50^\circ\text{C}$) nötig, um ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeiten für die d-NMR-Spektroskopie zu erhalten.

Wie schon erwähnt, kann neben den Reaktionsgeschwindigkeiten der beobachteten Reaktionen durch die Simulationen der Chromatogramme auch die Speziesverteilung in den Proben bestimmt werden. Dieses Ergebnis der Auswertung ist im Besonderen für die Aluminiumspeziesanalytik von Interesse. Die für die Modelllösungen bestimmten Speziesanteile, die in der Tabelle 5.3.5 eingetragen sind, können als Abgleich mit den über thermodynamische Berechnungen mittels *Visual MINTEQ 3.1* vorhergesagten Werten verglichen werden. Dabei zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung von gemessenen und theoretischen Werten, wodurch die Ergebnisse der vorgestellten Methode der dynamischen Chromatographie bestätigt werden können. Zur besseren Vergleichbarkeit ist, zusätzlich zur tabellarischen Auftragung, die bestimmte Speziesverteilung in der Abbildung 5.3.11 graphisch dargestellt.

Tabelle 5.3.5: Vergleich der gemessenen und thermodynamisch berechneten Spezieszusammensetzung in den erstellten Modelllösungen.

Modelllösung [‡]	prozentualer Anteil			
	Messung		Berechnung	
	$[\text{AlOx}_2]^-$	$[\text{AlOx}_3]^{3-}$	$[\text{AlOx}_2]^-$	$[\text{AlOx}_3]^{3-}$
1:4	48,5	51,5	46,9	53,1
1:5	39,0	61,0	35,5	64,5
1:6	32,0	68,0	28,2	71,8
1:7	27,0	73,0	23,4	76,6
1:8	23,0	77,0	18,7	81,3
1:9	20,0	80,0	17,3	82,7
1:10	18,0	82,0	15,3	84,7

[‡]Konzentrationen der Modelllösungen im Anhang Tabelle 7.6.3.

**Abbildung 5.3.11:** Vergleich der gemessenen und thermodynamisch berechneten Spezieszusammensetzung in den Modelllösungen (vgl. Tabelle 7.6.3).

5.3.5 Abhängigkeit der bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit von der Eluentkonzentration

Wie für den Zerfall des Komplexes $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ gezeigt werden konnte, setzt sich die bei der dynamischen Chromatographie beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit aus der Reaktionsgeschwindigkeit in der mobilen und stationären Phase zusammen (vgl. Abschnitt 5.2.3). Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit ist damit abhängig vom Retentionsfaktor, der in der Ionenaustauschchromatographie mit der Eluentkonzentration veränderbar ist. Für das Aluminium-Oxalsäure-Komplexsystem wird deshalb erwartet, dass die beobachtete Geschwindigkeit des Zerfalls von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ nicht für jede Eluentkonzentration gleich ist. Die bimolekulare Bildungsreaktion sollte von diesem Effekt nur geringfügig beeinflusst sein, da die Retentionszeiten beider Reaktanten bei den gewählten Eluentkonzentrationen sehr kurz sind und sich damit die Reaktanten hauptsächlich in der mobilen Phase befinden.

Für die bestimmte Zerfallsgeschwindigkeit von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ ist jedoch nur eine vergleichsweise geringe Abhängigkeit vom Retentionsfaktor bzw. der Eluentkonzentration zu messen. In der Abbildung 5.3.12 sind exemplarisch die Chromatogramme der Modelllösung Al:Ox 1:10 bei einer Trenntemperatur von 20°C dargestellt, die bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen des Ammoniumnitrats bei einem Eluent pH-Wert von 4 erhalten werden konnten.

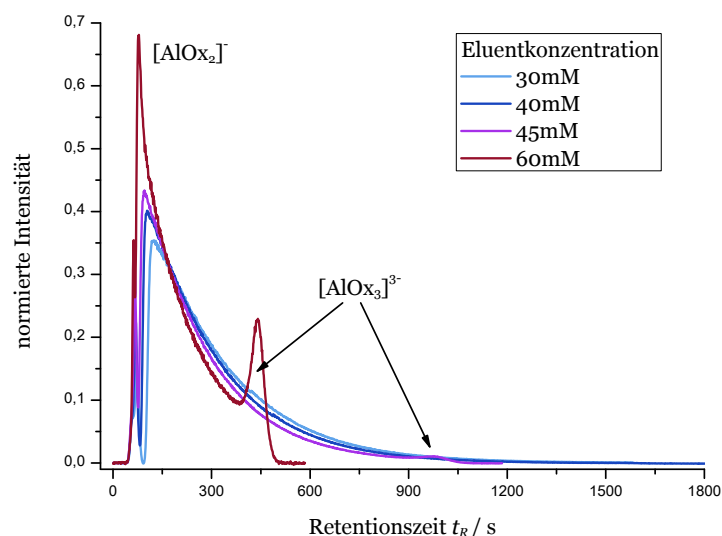


Abbildung 5.3.12: Vergleich der Chromatogramme der Al-Ox-Modelllösung (1:10) für unterschiedliche Eluentkonzentrationen mit einem pH-Wert von 4.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate 0,2 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: 10 μL ; Trenntemperatur: 20°C; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Die bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen ermittelten Zerfallsgeschwindigkeiten von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ können der Tabelle 5.3.6 entnommen werden. Ein leichter Trend ist zu erkennen. Mit steigender Eluentkonzentration nimmt die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit leicht zu.

Tabelle 5.3.6: Bestimmte Reaktionsgeschwindigkeiten der Zerfallsreaktion von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ nach Gleichung 95 für verschiedene Temperaturen und unterschiedliche Eluentkonzentrationen bei einem Eluent pH-Wert von 4.

Temperatur	$k_{-1 \text{ OBS}} / \text{s}^{-1}$			
	Eluentkonzentration			
	30 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	40 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	45 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	60 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$
2°C	$0,71 \cdot 10^{-3}$	$0,75 \cdot 10^{-3}$	$0,74 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$
10°C	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
15°C	–	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
20°C	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
25°C	–	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
30°C	$10,0 \cdot 10^{-3}$	$10,5 \cdot 10^{-3}$	$11,0 \cdot 10^{-3}$	$11,7 \cdot 10^{-3}$

Über die in Abschnitt 5.2.3 hergeleitete Gleichung 79 lassen sich aus diesen Messdaten die Reaktionsgeschwindigkeiten in der mobilen und stationären Phase bestimmen. Die dafür nötigen Auftragungen und linearen Anpassungen sind der Tabelle 5.3.13 zu entnehmen.

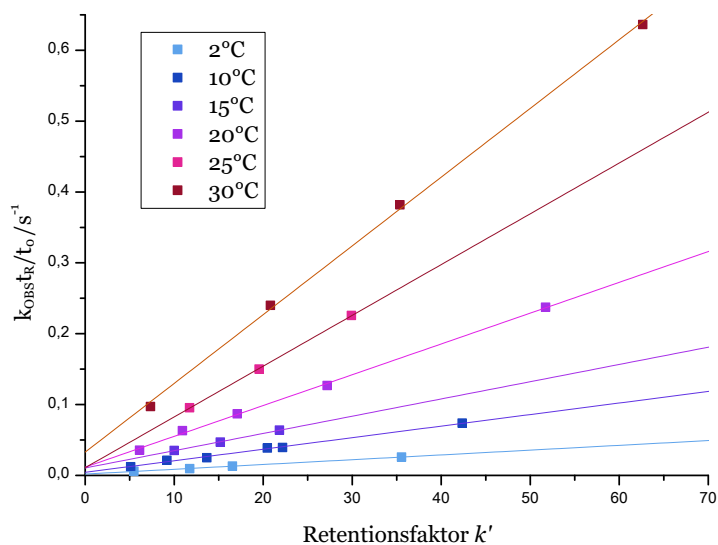


Abbildung 5.3.13: Auftragung von $k_{\text{OBS}} \cdot \frac{t_R}{t_0}$ gegen den Retentionsfaktor k' der gewonnenen Daten aus den Simulationen bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen für verschiedene Säulentemperaturen. Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Die aus den linearen Anpassungen ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten sind in der Tabelle 5.3.7 eingetragen und bestätigen die Beobachtung, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten für diesen Komplexzerfall in der mobilen und stationären Phase sehr ähnlich ausfallen. Das Verhältnis von k_M zu k_S für die untersuchten Temperaturen liegt zwischen 1 und 3,4. Der EYRING-Plot der Teilreaktionen ist in der Abbildung 5.3.14 dargestellt. Auch in dieser Auftragung lässt sich erkennen, dass in den unterschiedlichen Phasen der Trennsäule fast keine Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen sind. Dies lässt darauf schließen, dass sich die

Reaktionsmechanismen in den beiden Phasen nur geringfügig unterscheiden. Die Retention des Analyten durch Anlagerung an die positiv geladene funktionelle Gruppe der stationären Phase bzw. die langsamere Diffusion eines Reaktanten zeigt somit nur eine geringe Auswirkung auf die Zerfallskinetik des Komplexes, wodurch auf einen dissoziativen Mechanismus geschlossen werden kann.

Tabelle 5.3.7: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ in der mobilen (k_M) und stationären Phase (k_S) ermittelt aus der Auftragung der durch Simulation erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen und Reaktionstemperaturen nach Gleichung 79 mit Bestimmtheitsmaß der Anpassung.

Temperatur / °C	k_M / s^{-1}	k_S / s^{-1}	k_M/k_S	R^2
2	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$	2,2	0,998
6	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	1,0	–
10	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	1,8	0,999
15	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	3,2	–
20	$10,4 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	2,4	0,998
25	$10,9 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	1,5	0,999
30	$32,8 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$	3,4	0,999

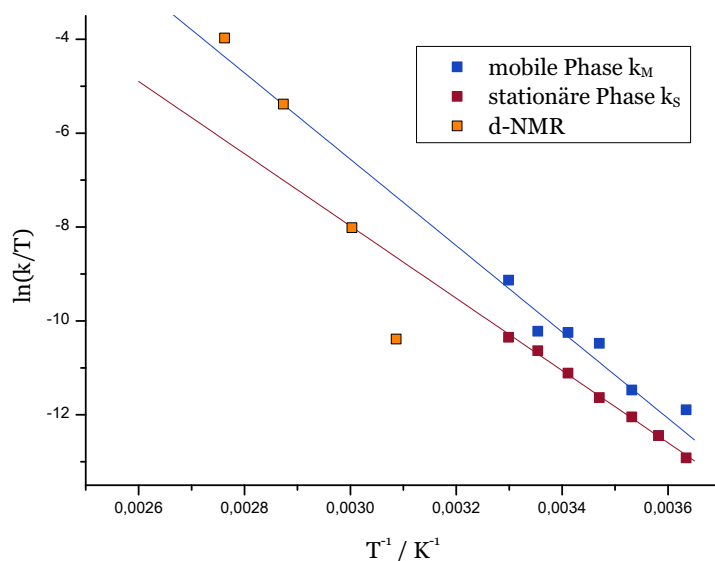


Abbildung 5.3.14: EYRING-Plot der Zerfallskinetik von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ in der mobilen (k_M) und stationären Phase (k_S) im Vergleich zu Messwerten, die über dynamische NMR-Spektroskopie ermittelt wurden.^[156]

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Über den EYRING-Plot sind die Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien für die Reaktionen in den beiden Phasen der Chromatographie zugänglich. Diese Messergebnisse für einen pH-Wert von 4 sind in der Tabelle 5.3.8 eingetragen.

Für beide Reaktionen lässt sich eine negative Aktivierungsentropie bestimmen. Diese Tatsache lässt auf eine größere Ordnung des Übergangszustands im Vergleich zu den Edukten

Tabelle 5.3.8: Über die EYRING-Gleichung bestimmte Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien der mobilen und stationären Phase für die Zerfallsreaktion von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$.

	mobile Phase	stationäre Phase
Anstieg	-9196,80 K	-7698,34 K
Achsenabschnitt	21,033	15,117
$\Delta_R H^\ddagger$	$76,5 \pm 10,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$64,0 \pm 1,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$\Delta_R S^\ddagger$	$-37,8 \pm 35 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$	$-71,2 \pm 5 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

schließen. Dies könnte auf einen assoziativen Mechanismus hinweisen, jedoch sind aufgrund von zusätzlichen Solvatisierungs- bzw. Desolvatisierungsschritten der beteiligten Reaktanten solche Ableitungen aus der Aktivierungsentropie nur wenig aussagekräftig.^[91]

5.3.6 Stopped-Flow-Experimente des Aluminium-Oxalsäure-Komplexsystems

Die Bestimmung der bimolekularen Bildungsreaktionsgeschwindigkeit von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ nach Gleichung 95 (k_1) über die Simulation der dynamischen Chromatogramme ist nicht mit der gleichen Präzision der Bestimmung einer unimolekularen Reaktion mit der dynamischen Chromatographie möglich. Dies liegt hauptsächlich an der nicht bekannten Konzentrationsverteilung der Reaktanten auf der Trennsäule. Für die Simulation müssten Annahmen über die peakverbreiternden Prozesse vor, während und nach der Trennung getroffen werden und in das Simulationsmodell entsprechend eingepflegt werden. Für die in dieser Arbeit beschriebene Simulation wird jedoch aufgrund der nicht messbaren peakverbreiternden Teilprozesse, die Peakverbreiterung nur durch die Austauschprozesse zwischen simulierter mobiler und stationärer Phase vorgenommen. Die nicht unerheblichen Auswirkungen der Peakbreite einer Komponente für das Chromatogramm bei einer bimolekularen Reaktion wurde schon ausführlich in der Abbildung 5.1.12 im Abschnitt 5.1.5 anhand von Simulationen erörtert. Mit einer modifizierten Stopped-Flow-Methode ist allerdings eine weitere Möglichkeit gegeben, die Reaktionsgeschwindigkeit k_1 der Bildungsreaktion (vgl. Gleichung 95) zu bestimmen, ohne Annahmen über die Peakbreite der Reaktanten auf der Trennsäule treffen zu müssen.

Die abgewandelte Stopped-Flow-Methode wurde schon im Kapitel 5.2.7 für die Untersuchung der Bildungs- und Zerfallsreaktion des Komplexes $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ eingesetzt. Es wurde der gleiche Versuchsaufbau, der in Abbildung 5.2.43 im Abschnitt 5.2.7 gezeigt ist, verwendet. Die Reaktionslösungen von Aluminium und Oxalsäure werden in einer Reaktionskapillare gemischt. Der Fluss wird unterbrochen und nach einer definierten Reaktionszeit das Reaktionsgemisch auf die Trennsäule zur Analyse injiziert. Das Reaktionsgemisch wird bei niedriger Trenntemperatur zur Unterbindung der Reaktion aufgetrennt und über die Ermittlung der Signalfächenverhältnisse der jeweiligen Komplexe der Reaktionsfortschritt bestimmt.

Dabei kann die Annahme getroffen werden, dass die Reaktion von Aluminium mit Oxalsäure zum $[\text{AlOx}_2]^-$ -Komplex sehr schnell abläuft. Eine vollständige Bildung von $[\text{AlOx}_2]^-$ bei der Mischung der beiden Komponenten kann somit vorausgesetzt werden. Die Bildung von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ ist jedoch kinetisch auf der Zeitskala von Sekunden bis einigen Minuten zu erwarten und kann dadurch über das Mischexperiment untersucht werden.

Für die Auswertung der bestimmten $[\text{AlOx}_2]^-$ zu $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ Verhältnisse in Abhängigkeit von der Zeit muss demzufolge die Differenzialgleichung 96 gelten, da neben der bimolekularen Bildung von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ auch der Zerfall des Komplexes in der Reaktionskapillare zu erwarten ist. Bei ausreichend langer Wartezeit sollte sich das thermodynamische Gleichgewicht der Aluminium-Oxalat-Komplexe bei den gegebenen Konzentrationsverhältnissen einstellen und keine weitere Änderung der Spezieszusammensetzung mit noch längerer Reaktionszeit beobachtbar sein.

$$\frac{dc_{[\text{AlOx}_3]^{3-}}}{dt} = k_{\text{Bildung}} \cdot c_{[\text{AlOx}_2]^-} \cdot c_{\text{Ox}^{2-}} - k_{\text{Zerfall}} \cdot c_{[\text{AlOx}_3]^{3-}} \quad (96)$$

Die über das Stopped-Flow-Verfahren mit einer 20 μL Reaktionsschleife und 10 μL Injektionsvolumen bei einer Flussrate der Reaktionslösungen von je 0,4 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$ und unterschiedlichen

Stoppzeiten erhaltenen Chromatogramme sind in der Abbildung 5.3.15(a) dargestellt. Anhand der Reaktionswanne in den Chromatogrammen ist ersichtlich, dass die Komplexbildung und der Komplexzerfall während der Trennung bei 2°C für die Auswertung der Spezieszusammensetzung erwartungsgemäß nicht vernachlässigt werden kann. Eine einfache Integration der Signalfächen zur Bestimmung des $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ zu $[\text{AlOx}_2]^-$ Verhältnisses mit Hilfe der Chromatogramme ist nur mit größeren Fehlern möglich. Aus diesem Grund wurden die Chromatogramme mit dem Simulationsskript ausgewertet und somit unter Berücksichtigung der Reaktionsprozesse die Speziesverteilung bestimmt. Die erhaltenen Speziesanteile gegen die Reaktionszeit sind in der Abbildung 5.3.15(b) aufgetragen.

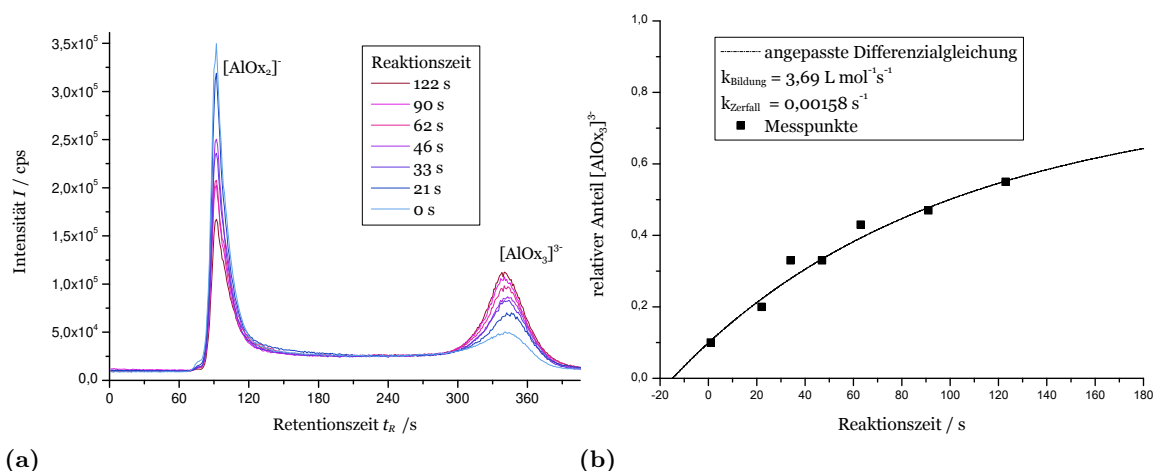


Abbildung 5.3.15: Chromatogramme der Pre-Column-Mix-Experimente bei 2°C (a) und Anpassung der Startzusammensetzung an die Differenzialgleichung 96 (b).

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$; 20 μL Reaktionsvolumen und 10 μL Injektionsvolumen; Flussrate der Reaktanten: je $0,4 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Reaktionslösungen: Al $0,741 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ und Ox $7,395 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$; Reaktionstemperatur 2°C.

Zur Auswertung wurde eine numerische Lösung der Differenzialgleichung 96 an die Messpunkte angepasst, sodass die Summe der Abweichungsquadrate so klein wie möglich wurde. Die Anpassung an die Messdaten ist ebenfalls in der Abbildung 5.3.15(b) aufgetragen. Es ergibt sich ein negativer Offset in der Zeitachse, da die Reaktion direkt nach dem Mischungsprozess am T-Stück beginnt und nicht erst beim Stoppen des Reaktant-Flusses in der Injektionsschleife, bei dem die Messung der aufgetragenen Reaktionszeit startet.

Die mit diesem Experiment bestimmte Zerfallsgeschwindigkeit des Komplexes $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ mit $0,00158 \text{ s}^{-1}$ passt sehr gut mit der über das Simulationsprogramm in der mobilen Phase bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit des dynamischen Chromatogramms überein, welche mit $0,00188 \text{ s}^{-1}$ berechnet wurde. Ebenso ist die Bildungsreaktion mit einem Wert von $3,69 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$ in der gleichen Größenordnung wie die dynamisch bestimmte Geschwindigkeit von rund $2 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$. Damit ist ein weiterer Nachweis erbracht, dass die Bestimmung der Zerfallskinetik über die dynamische Chromatographie richtige Ergebnisse liefert, sofern die Unterscheidung der Kinetik zwischen mobiler und stationärer Phase des chromatographischen Systems getroffen wird.

Auch kann mit diesem Experiment gezeigt werden, dass die Komplexbildungsgeschwindigkeit, die über das Simulieren der dynamischen Chromatogramme erhalten werden kann, korrekte Größenordnungen wiedergibt. Um den Fehler einschätzen zu können, müssten aber weitere Untersuchungen folgen, damit die Unterschiede der bestimmten Konstanten statistisch abgesichert miteinander zu vergleichen sind.

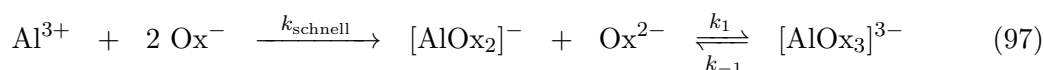
Von Interesse wären auch Aussagen darüber, ob für die bimolekularen Komplexbildungsreaktionen ebenfalls unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten in der mobilen und stationären Phase vorliegen. Dies ließe sich mit den gezeigten Experimenten bestimmen. In dieser Arbeit wurde jedoch darauf verzichtet, sich dieser Frage zu nähern, da von einer größeren Unsicherheit bei der Bestimmung der Komplexbildungsreaktion ausgegangen wird. Zum einen müsste eine deutlich größere Variation der Retentionszeit der Reaktanten Oxalsäure und $[\text{AlOx}_2]^-$ erfolgen, wodurch sich die Messzeit der Chromatogramme aufgrund der dadurch hervorgerufenen langen Retentionszeit von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ deutlich verlängern würde. Außerdem müssten die Konzentrationsprofile der Reaktanten auf der Trennsäule exakt bekannt sein und nicht nur die vereinfachte Annahme der Simulation verwendet werden.

5.3.7 Chromatogramme mit dem Reaktanten Oxalsäure im Eluenten

Durch die Zugabe des an der bimolekularen Reaktion beteiligten Liganden Oxalsäure zum Eluenten sollte sich eine stetige Bildungsreaktion nach Gleichung 95 auf Seite 153 ergeben, da an jedem Ort auf der Trennsäule der Reaktionspartner Oxalsäure durch den Eluenten zur Verfügung steht. Wird die Konzentration der Oxalsäure im Eluenten groß genug gewählt, so stellt sich eine pseudo-unimolekulare Bildungsreaktion von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ aufgrund der quasi-konstanten Konzentration von Oxalsäure im Eluenten ein, die sich durch die Umwandlung bei der Reaktion nicht signifikant ändert. Dadurch würde sich das beobachtete chromatographische System vereinfachen und es sollte sich nach dem im Abschnitt 5.1.2 (Seite 66) behandelten unimolekularen kinetischen System ($\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$) beschreiben lassen.

Diese Annahme konnte jedoch nicht bestätigt werden. Anscheinend ist die verwendete Oxalsäurekonzentration ($1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$) zu gering im Vergleich zur injizierten Aluminiumlösung mit einer Konzentration von $0,37 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$, sodass während der Reaktion bei der Trennung eine signifikante Änderung der Oxalsäurekonzentration erfolgt. Dadurch wird die bimolekulare Reaktionsrate verlangsamt.

Da diese Vereinfachung auf eine unimolekulare Reaktion auf der Annahme aufbaut, dass sich die Oxalsäurekonzentration im Eluenten durch die Reaktion nicht signifikant verändert, wurde das Simulationsskript angepasst, sodass auch die Konzentration von Oxalsäure im Eluenten Berücksichtigung findet, dessen Konzentration mit der Umwandlung durch die Komplexbildungsreaktion abnimmt und mit dem Komplexzerfall von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ zunimmt. Das simulierte kinetische System kann über die Gleichung 97 beschrieben werden.



Bei einer Konzentration von Oxalsäure im Eluenten ($60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \text{NH}_4\text{NO}_3$, pH 4) von $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ konnten bei verschiedenen Trenntemperaturen die Chromatogramme in Abbildung 5.3.16(a) erhalten werden. Auch eine Anpassung durch das Simulationsskript ist mit hoher Genauigkeit möglich, wie die Abbildung 5.3.16(b) eindrücklich zeigt. Dafür muss jedoch aus wenigen Punkten die Retentionszeit der Komponenten $[\text{AlOx}_2]^-$ und $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ über die VAN'T HOFF-Gleichung extrapoliert werden, da aufgrund der sehr schnellen Reaktion der Komplexbildungs- und Komplexzerfallsreaktion ab einer Temperatur von 20°C kein Komplex von der Trennsäule eluiert, der keiner Umwandlung während der Trennung unterlegen war. Dadurch ist kein Anhaltspunkt für die Retentionszeiten der Komplexe im Chromatogramm gegeben.

An den Messungen ist eine deutliche Änderung der Form der Chromatogramme mit steigender Temperatur sichtbar. Bei 0°C kann noch von einer „Wannenform“ gesprochen werden, wogegen mit steigender Temperatur ein Koaleszenz-Punkt erreicht wird, an dem im Chromatogramm nicht mehr zwischen den einzelnen Komponenten unterschieden werden kann. Es wird nur ein breites Signal beider Komponenten detektiert, welches aufgrund schnellerer Umwandlungsgeschwindigkeiten der beiden reaktiven Analyten mit steigender Trenntemperatur immer

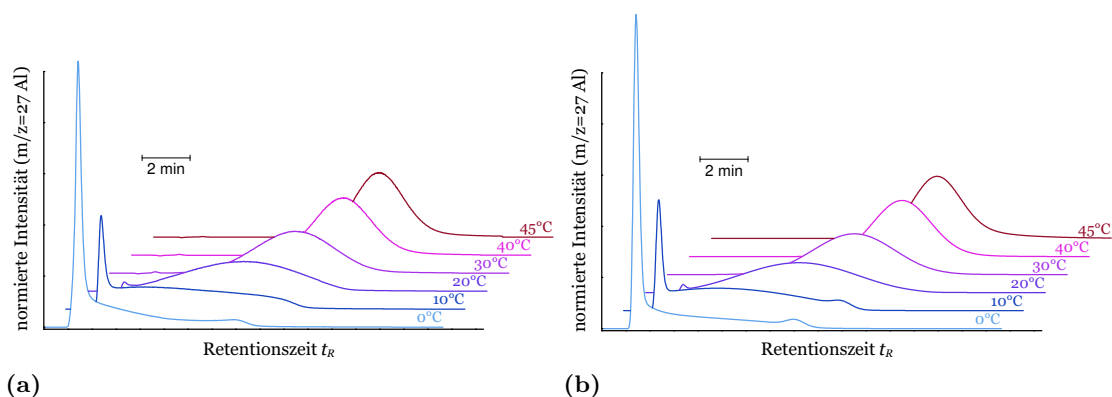


Abbildung 5.3.16: Chromatogramme einer $10 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Aluminiumnitrat-Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen mit $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Oxalsäure im Eluenten **(a)** und Simulation der Chromatogramme **(b)**.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Oxalsäure pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

schmäler ausfällt. Die Retentionszeit dieses Signals ist durch die Reaktionsgeschwindigkeiten der Umwandlungsreaktion und der Retentionszeiten der beiden Komponenten gegeben, wie es schon ähnlich für eine reversible unimolekulare Reaktion im Abschnitt 5.1.2 ausführlich beschrieben wurde.

Die über die Simulation der Chromatogramme ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten sind in der Tabelle 5.3.9 eingetragen. Die gute Vergleichbarkeit von Simulation und Messung bestätigt die initiale These, dass die Bildungsgeschwindigkeit von $[\text{AlOx}_2]^-$ aus Aluminium und Oxalsäure viel schneller abläuft als die chromatographische Trennung, sodass die Geschwindigkeit der Bildungsreaktion keine Berücksichtigung in der Simulation finden muss.

Tabelle 5.3.9: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Bildungs- und Zerfallsreaktion von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ ($60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 und $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Ox; pH 4) für verschiedene Temperaturen nach Gleichung 95 bei der Injektion von Aluminium.

Temperatur	Komplexzerfall $k_{-1 \text{ OBS}} / \text{s}^{-1}$	Komplexbildung $k_{1 \text{ OBS}} / \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$
0°C	$2 \cdot 10^{-3}$	4
10°C	$4 \cdot 10^{-3}$	15
20°C	$8 \cdot 10^{-3}$	43
30°C	$19 \cdot 10^{-3}$	120
40°C	$60 \cdot 10^{-3}$	330
45°C	$120 \cdot 10^{-3}$	570

Werden die erhaltenen kinetischen Daten mit jenen über einen EYRING-Plot miteinander verglichen, die ohne Oxalsäure im Eluenten über die Simulation der dynamischen Chromatogramme bestimmt werden konnten, so fällt auf, dass für die Reaktionen die bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten gut übereinstimmen, jedoch die Geschwindigkeiten, die mit Oxalsäure im

Eluenten bestimmt wurden, etwas größer sind. Dies äußert sich besonders bei niedrigen Trenntemperaturen (vgl. Abbildung 5.3.17).

Eine bewiesene Begründung für die Diskrepanz konnte nicht abschließend gefunden werden. Es wird jedoch vermutet, dass sich aufgrund der großen Menge an Oxalsäure im Eluenten ein anderes Gleichgewicht zwischen mobiler und stationärer Phase einstellt als es im Vergleich zur relativ geringen Menge an Oxalsäure einzig aus der Probe bei der Injektion der Fall ist. Unter der Annahme, dass auch bei dieser Reaktion die Phase von Bedeutung ist, könnte dieser Sachverhalt für die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten verantwortlich sein. Außerdem könnte die Beobachtung auch ein Hinweis darauf geben, dass bei niedrigen Temperaturen die Bildung von $[\text{AlOx}_2]^-$ doch eine geschwindigkeitsbestimmende Funktion einnimmt.

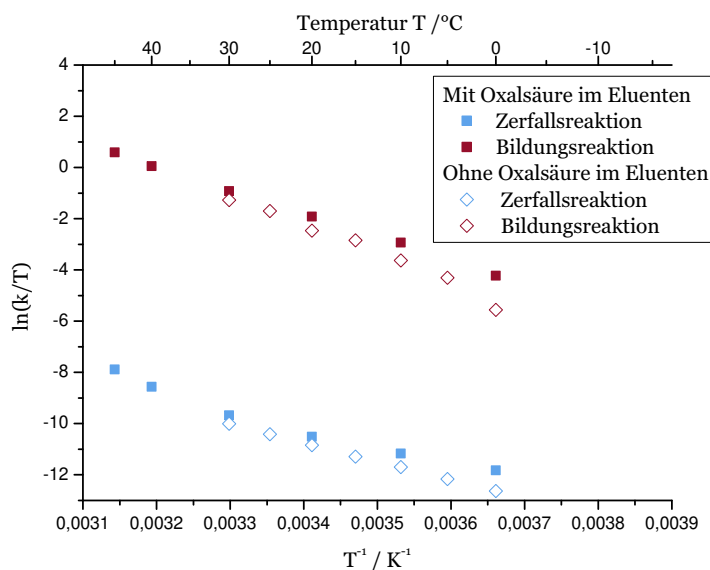


Abbildung 5.3.17: Vergleichender EYRING-Plot der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten der Bildungs- und Zerfallsreaktion nach Gleichung 95 mit und ohne Oxalsäure im Eluenten.

Die Abbildung 5.3.18 zeigt exemplarisch die erhaltenen Chromatogramme, wenn bei einem Eluenten, der Oxalsäure enthält, eine Al:Ox-Modelllösung anstelle von Al^{3+} injiziert wird. Dabei geht allerdings für diese Experimente die Information über die Retentionszeit der freien Oxalsäure verloren, da das Signal-Rausch-Verhältnis für das Kohlenstoff-Signal im ICP-MS durch den erhöhten Kohlenstoffanteil im Eluenten schlechter wird.

Trotzdem lässt sich die Wölbung der „Wannenform“ nach oben ab einer Trenntemperatur von 15°C beobachten und die Signalform des Komplexes $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ ist deutlich ausgeprägt, weil dieser Komplex schon in der injizierten Probe vorliegt.

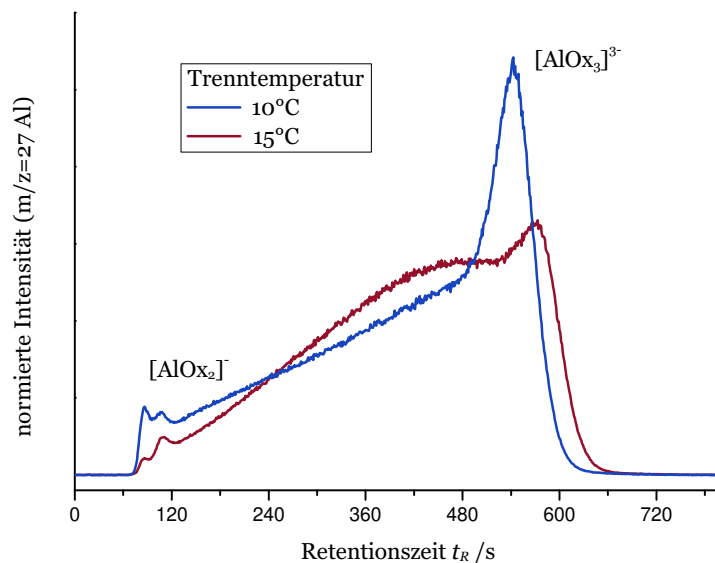


Abbildung 5.3.18: Vergleich der Chromatogramme der Al:Ox-Modelllösung (1:10) bei 10 und 15°C mit Oxalsäure im Eluenten.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: $10 \mu\text{L}$; Eluent $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 + $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Oxalsäure pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

5.3.8 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert

Da die pK_S -Werte der Oxalsäure bei $pK_{S1}=1,25$ und $pK_{S2}=3,81$ liegen, sollte die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit der bimolekularen Bildungsreaktion abhängig vom pH-Wert des Reaktionsmediums (Eluent) sein.^[246] Zur Untersuchung dieses Zusammenhangs wurden Chromatogramme der Modelllösungen bei unterschiedlichen Eluent-pH-Werten vermessen. Dabei wurde für den Eluenten Salpetersäure vorgelegt und der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von Ammoniak eingestellt. Die Abbildung 5.3.19 zeigt die erhaltenen Chromatogramme der Al-Ox-Modelllösung 1:10 (pH 4) für verschiedene Trenntemperaturen und Eluent-pH-Werte.

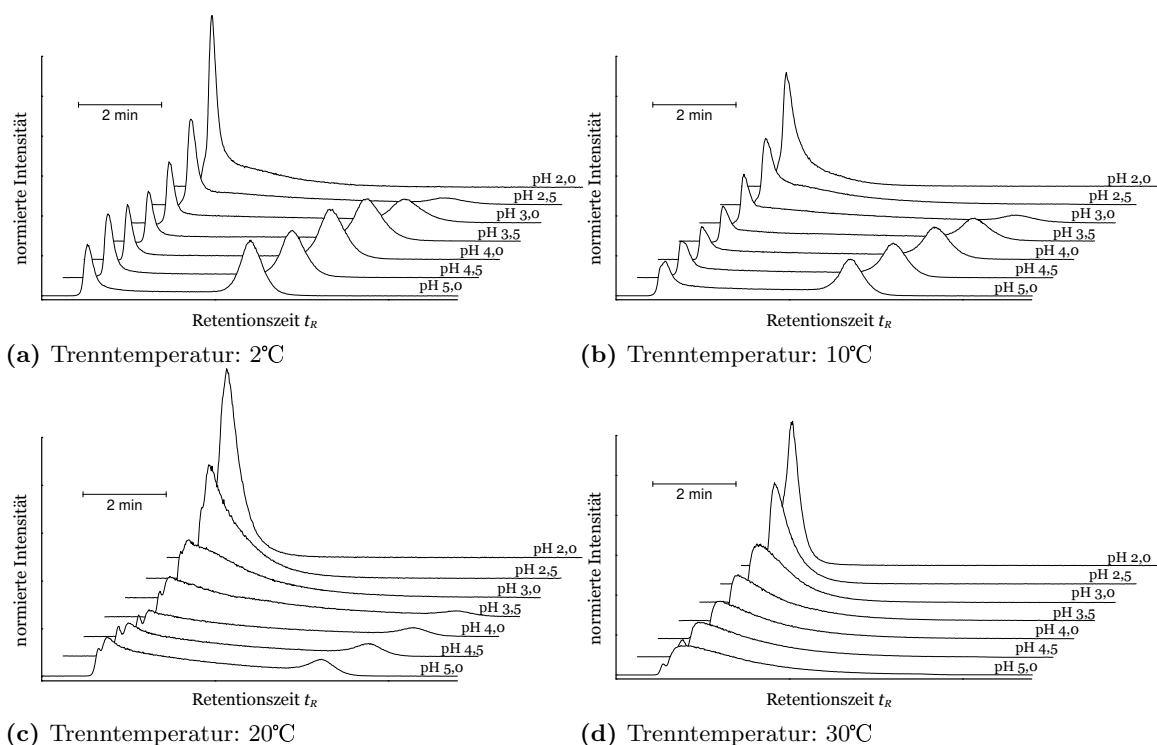


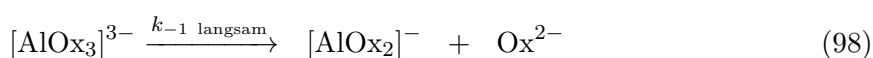
Abbildung 5.3.19: Chromatogramme der Al-Ox-Modelllösung 1:10 (pH 4) bei (a) 2°C, (b) 10°C, (c) 20°C und (d) 30°C bei unterschiedlichen pH-Werten des Eluenten.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \text{NH}_4\text{NO}_3$; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Bemerkenswerterweise kann für höhere pH-Werte eine Reduzierung der Retentionszeit des Komplexes $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ festgestellt werden. Würde bei niedrigen pH-Werten eine Protonierung der Liganden am Komplex erfolgen, so würde ein gegenteiliges Verhalten aufgrund der Reduzierung der Ladung am Komplex erwartet werden. Da eine pH-Abhängigkeit des Austauschermaterials ausgeschlossen werden kann, sollte sich der beobachtete Effekt auf das Ammonium-Gegenion, welches bei höheren pH-Werten im Eluenten anstelle von H_3O^+ überwiegt, für diesen Effekt verantwortlich sein.

Aus den gemessenen Chromatogrammen lässt sich weiterhin ableiten, dass die beobachtete Zerfallsgeschwindigkeit von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ hin zu kleineren pH-Werten deutlich beschleunigt ist.

Dies zeigt sich besonders bei den Chromatogrammen bei einer Trenntemperatur von 2°C (vgl. Abbildung 5.3.19(a)). Bei einem pH-Wert des Eluenten von 5 lässt sich das Signal von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ deutlich detektieren und das Chromatogramm weist nur eine „Reaktionswanne“ mit geringer Höhe auf. Mit kleinerem pH-Wert des Eluenten nimmt die Signalfäche des $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ stetig ab. Bei einem pH-Wert von 2 ist kein Signal mehr für den Komplex im Chromatogramm sichtbar. Dies zeigt, dass während der chromatographischen Trennung eine vollständige Reaktion von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ zu $[\text{AlOx}_2]^-$ erfolgt ist. Mit der Retentionszeit von rund 5 Minuten kann die beobachtete Zerfallsgeschwindigkeit mit $>0,01 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden. Die pH-Abhängigkeit der Zerfallsreaktion von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ zeigt, dass die postulierte Reaktionsgleichung 95 auf Seite 153 eine falsche Annahme der ablaufenden Reaktionen darstellt. Denkbar sind zwei konkurrierende Reaktionen 98 und 99.



Für den Zerfall von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ konnte nur ein geringer Unterschied (Faktor 1-3) zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit in der mobilen und stationären Phase der Trennsäule festgestellt werden, wie in Abschnitt 5.3.5 auf Seite 161 gezeigt ist. Aus diesem Grund wurde bei der Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Reaktion keine Differenzierung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen mobiler und stationärer Phase vorgenommen. Die über die Simulation ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten der Zerfallsreaktion unterschieden sich auch nur geringfügig bei den unterschiedlichen Eluentkonzentrationen. Deutlich größere Änderungen sind durch die Variation des pH-Wertes zu messen, wodurch die vereinfachte Annahme zu keinen größeren Fehlern führen sollte. Für die Messungen wurde eine Eluentkonzentration von $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ gewählt. Die bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten sind der Tabelle 5.3.10 für die verschiedenen pH-Werte des Eluenten zu entnehmen.

Tabelle 5.3.10: Beobachtete Reaktionsgeschwindigkeiten der Zerfallsreaktion von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ ($60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3) für verschiedene Temperaturen und pH-Werte des Eluenten.

Temperatur	Komplexzerfall $k_{-1 \text{ OBS}} \cdot 10^3 / \text{s}^{-1}$						
	pH-Wert						
	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
2°C	13,6	4,8	2,2	1,2	1,0	1,1	1,2
10°C	23,0	9,6	4,6	2,6	2,0	2,0	2,1
20°C	48,0	19,0	10,0	6,0	4,9	4,8	5,0
30°C	–	38,0	20,0	13,0	11,0	11,0	9,0

Die Daten aus der Tabelle 5.3.10 sind in der Abbildung 5.3.20(a) visualisiert und zeigen die deutliche Zunahme der Zerfallsgeschwindigkeit ab einem pH-Wert von 3 und darunter. Hin zu

höheren pH-Werten lässt sich nur eine geringfügige Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit feststellen. Bei der Auftragung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten gegen die Protonenkonzentration (vgl. Abbildung 5.3.20(b)) lässt sich ein guter linearer Zusammenhang feststellen, wodurch die These der parallel ablaufenden Reaktionen 98 und 99 als bestätigt angesehen werden kann.

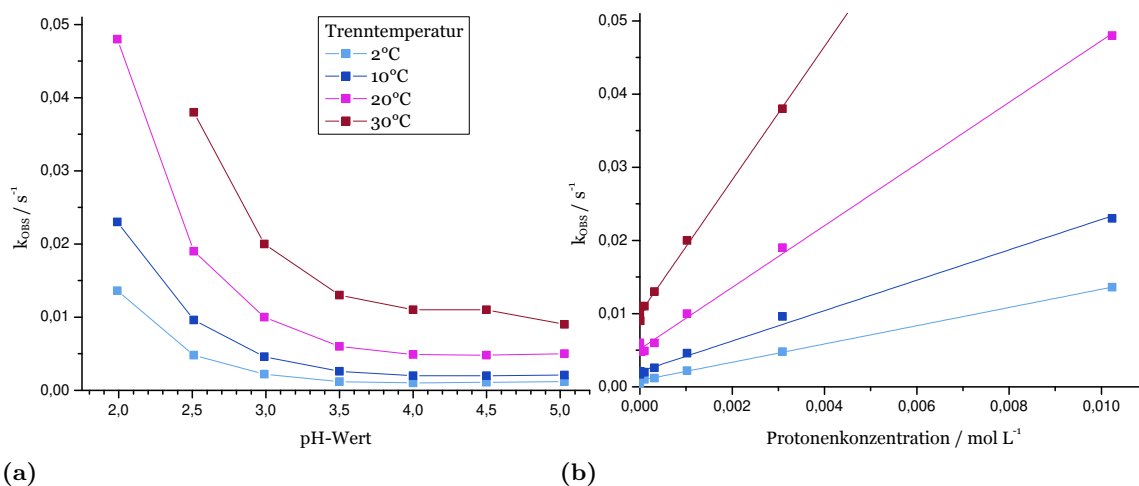


Abbildung 5.3.20: Auftragung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ gegen (a) den pH-Wert (Die Messpunkte sind zur besseren Übersicht verbunden.) und (b) die Protonenkonzentration mit linearer Anpassung.

Aus diesen linearen Anpassungen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilreaktionen zugänglich. Dabei ist der y-Achsenabschnitt der Geschwindigkeitskonstanten nach Gleichung 98 und der Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten nach Gleichung 99 zuzuordnen. Die bestimmten Werte sind in der Tabelle 5.3.11 aufgelistet, woraus sich ableiten lässt, dass bei einem pH-Wert von 3 beide Teilreaktionen mit nahezu gleicher Rate ablaufen.

Tabelle 5.3.11: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten für die Zerfallsreaktionen von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ nach Gleichung 98 und 99.

Temperatur	k_{-1} / s^{-1}	$k_{-1 \text{ H}} / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Bestimmtheitsmaß
2°C	$0,9 \cdot 10^{-3}$	1,25	0,996
10°C	$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,08	0,995
20°C	$5,2 \cdot 10^{-3}$	4,21	0,998
30°C	$10,1 \cdot 10^{-3}$	9,12	0,996

Die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen können auch über die EYRING-Gleichung linearisiert werden. Eine Auftragung ist der Abbildung 5.3.21 zu entnehmen.

Die Bestimmung der pH-Abhängigkeit der Bildungsreaktion von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ gestaltet sich mit der dynamischen Chromatographie schwieriger. Bei höheren pH-Werten als 4 ist nur eine vergleichsweise schlechte Simulationsanpassung an die Chromatogramme mit dem gewählten kinetischen System möglich. Eine Begründung dafür konnte nicht gefunden werden. Zusätzlich

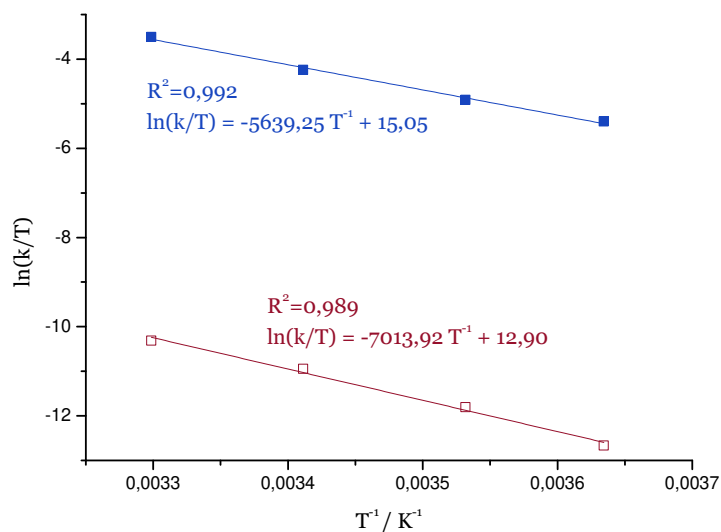


Abbildung 5.3.21: EYRING-Plot der Zerfallsreaktion von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ nach Gleichung 98 (\square) und 99 (\blacksquare)

sind besonders für niedrige Trenntemperaturen die bestimmten Änderungen mit der Variation des pH-Wertes gering, wodurch eine statistisch abgesicherte Aussage nicht möglich ist.

Im Allgemeinen kann allerdings eine Verlangsamung der Bildungsreaktion unterhalb eines pH-Wertes von 4 als Trend festgestellt werden, wie der graphischen Veranschaulichung in der Abbildung 5.3.22 zu entnehmen ist. Die vermutete Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pK_S -Wert der Oxalsäure als Reaktionspartner kann durch die Messungen weder bestätigt noch widerlegt werden, da keine signifikante Änderung der Reaktionsrate bei dem pH-Wert von 3,8 (dem pK_S -Wert der Oxalsäure) festgestellt werden kann. Verlässlichere Aussagen zur Abhängigkeit der Reaktion vom pH-Wert könnten Stopped-Flow Untersuchungen, wie sie in Abschnitt 5.3.6 beschrieben sind, für unterschiedliche pH-Werte liefern.

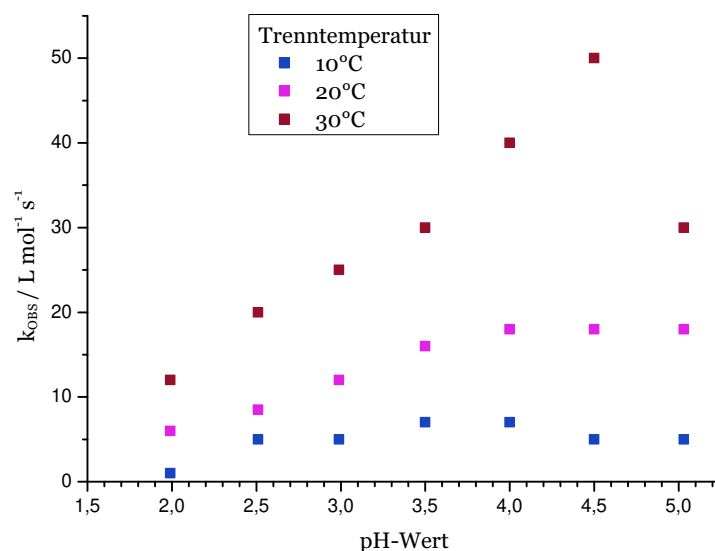


Abbildung 5.3.22: Vergleich der bestimmten Bildungsgeschwindigkeiten von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ für unterschiedliche pH-Werte des Eluenten.

5.4 Modellsystem Aluminium-Citrat

Im gleichen Maße wie die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Al-Ox-Komplexe sind Aluminium-Citrat-Komplexe in biologischen Proben von Bedeutung und bedürfen aufgrund der Labilität einiger Komplexe besonderer analytischer Methoden.^[177, 247] In Vorarbeiten konnten schon erfolgreich einige Al-Cit-Komplexe bei niedrigen Trenntemperaturen anionenaustauschchromatographisch separiert und analysiert werden.^[158, 177, 178] Für dieses Komplexsystem gilt es besonders zu beachten, dass bei unterschiedlichen pH-Werten der Matrix unterschiedliche Komplexe gebildet werden können.^[158]

Zur Untersuchung der reaktiven Al-Cit-Komplexe mittels dynamischer Chromatographie wurden in dieser Arbeit Modelllösungen mit einem pH-Wert von 4 verwendet, wodurch sich möglichst wenige messbare Hauptkomponenten in den Modelllösungen ergeben sollten, sodass Fehlinterpretationen der Messdaten aufgrund der Komplexität vorgebeugt wird.^[175, 177, 178, 248] Nach Zugabe von Citronensäure zu einer Aluminiumnitrat-Lösung stellt sich in den Modelllösungen ein chemisches Gleichgewicht über das in Abbildung 5.4.1 gezeigte Reaktionsschema der mononuklearen Komplexe ein.

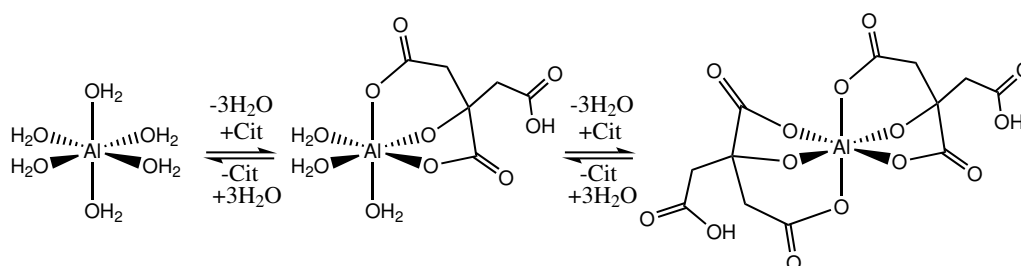


Abbildung 5.4.1: Mögliche Reaktionen des Aluminium-Citrat-Komplexsystems. Die Formalladung der Komplexe wurde zur verbesserten Übersicht vernachlässigt.^[249, 250]

Der Komplex $[\text{AlCit}]^-$ unterliegt dabei einer schnellen intramolekularen Reaktion, bei der die terminalen Carboxylgruppen abwechselnd an das Aluminium koordinieren, wie durch Koaleszenz der Signale der terminalen Carboxyl-Gruppen im NMR-Spektrum ermittelt werden konnte.^[151]

Zusätzlich zu den möglichen mononuklearen Al-Cit-Komplexen in Abbildung 5.4.1 wird auch ein polynuklearer Komplex $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$ bei einem pH-Wert von 3-8 ausgebildet, der jedoch auf der Zeitskala der Chromatographie und NMR-Spektroskopie stabil ist.^[179, 251, 252] Bei höheren pH-Werten erfolgt eine Deprotonierung zur Spezies $[\text{Al}_3\text{Cit}_3(\text{OH})_4]^{7-}$.^[156, 250, 252, 253] Weitere mehrkernige Komplexe von Aluminium mit Citronensäure sind bekannt. Als Beispiel wird $[\text{Al}_3\text{Cit}_2]^-$ bei pH-Werten von 1-3 gebildet.^[254]

Mittels NMR-Spektroskopie konnte eine Ligand-Austauschrate von rund 3000 s^{-1} für den Komplex $[\text{AlCit}]^-$ bestimmt werden.^[255] Diese hohe Reaktionsgeschwindigkeit macht eine chromatographische Auftrennung von Al^{3+} und $[\text{AlCit}]^-$ und damit auch eine Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit über die dynamische Chromatographie unmöglich. Über eine Stopped-Flow Methode konnte LOPEZ-QUINTELA *et al.* die Bildungsgeschwindigkeit des

Komplexes $[\text{AlCit}]^-$ mit $80 \pm 10 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$ bestimmen (20°C).^[256] Die Bildungsreaktion ist somit in Abhängigkeit von der Citronensäurekonzentration mittels dynamischer Chromatographie beobachtbar.

BODOR fand mittels NMR-Spektroskopie ebenfalls eine intramolekulare Koordinationsänderung des Komplexes $[\text{AlCit}_2]^{3-}$. Eine Reaktionsgeschwindigkeit für diese intramolekulare Reaktion konnte mit 200 s^{-1} bei einer Temperatur von 25°C bestimmt werden, und liegt damit außerhalb der Größenordnung, die mit der dynamischen Chromatographie bestimmbar ist.^[156] Ein intermolekularer Ligandenaustausch konnte dagegen NMR-spektroskopisch erst ab einer Temperatur von 52°C beobachtet werden, wobei eine Austauschrate von $1,1 \text{ s}^{-1}$ gemessen wurde.^[156] Für niedrigere Temperaturen könnte diese Reaktion auch mittels dynamischer Chromatographie beobachtbar sein.

5.4.1 Theoretische Spezieszusammensetzung des Modellsystems

Um geeignete Modelllösungen für die Untersuchung von dynamischen Chromatogrammen des Modellsystems Aluminium-Citrat erstellen zu können, folgen theoretische Überlegungen zur Spezieszusammensetzung im chemischen Gleichgewicht. Die für die Berechnung der Spezieszusammensetzung benötigten Komplexbildungskonstanten sind jedoch nicht eindeutig bestimmt. So gibt es verschiedene Quellen, deren Gleichgewichtskonstanten ($\log K$) für den Komplex $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$ sich um einige Größenordnungen unterscheiden.^[252, 257–260] Aus diesem Grund wurden für die theoretischen Vorbetrachtungen die Konstanten aus einer einzigen Quelle von 2001 verwendet (vgl. Tabellen 10.1.1 und 10.1.2 im Anhang), in der die thermodynamischen Daten potentiometrisch bestimmt wurden.^[252]

Unter der Verwendung einer $10 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Aluminium enthaltenden Modelllösung bei einem pH-Wert von 4 werden die in Tabelle 5.4.1 aufgelisteten Spezieszusammensetzungen für verschiedene Citratanteile berechnet.

Für die Wahl der Modelllösungen zur Untersuchung mittels dynamischer Chromatographie wurden folgende Randbedingungen berücksichtigt. Zum einen sind Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen an den Komplexen zu schnell, um auf der Zeitskala der Chromatographie zu liegen, wodurch diese Spezies zusammengefasst werden können. Außerdem ist mit dem gewählten Anionenaustauscher keine Trennung von Al^{3+} und $[\text{AlCit}]$ möglich.^[177, 178] Aus diesem Grund sollten die Modelllösungen ein Citrat-zu-Aluminium-Verhältnis von mindestens 2 aufweisen, wodurch möglichst wenig $[\text{AlCit}]$ in den Modelllösungen vorliegt. Zum anderen ist der Komplex $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$ inert auf der Zeitskala der Chromatographie und sollte somit möglichst in geringen Mengen in den Modelllösungen vorhanden sein. Ab einem Citrat-zu-Aluminium-Verhältnis von 5 und größer liegt weniger als 50% des Aluminiums im Komplex $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$ vor, wodurch die reaktiven Aluminiumkomplexe, die untersucht werden sollen, in solchen Modelllösungen den größten Anteil stellen. Für die Wahl der Modelllösungen zur Untersuchung mittels dynamischer Chromatographie wurden folgende Randbedingungen berücksichtigt. Zum einen sind Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen an den Komplexen zu schnell, um auf der Zeitskala der Chromatographie zu liegen, wodurch diese Spezies

zusammengefasst werden können. Außerdem ist mit dem gewählten Anionenaustauscher keine Trennung von Al^{3+} und $[\text{AlCit}]$ möglich.^[177, 178] Aus diesem Grund sollten die Modelllösungen ein Citrat-zu-Aluminium-Verhältnis von mindestens 2 aufweisen, wodurch möglichst wenig $[\text{AlCit}]$ in den Modelllösungen vorliegt. Zum anderen ist der Komplex $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$ inert auf der Zeitskala der Chromatographie und sollte somit möglichst in geringen Mengen in den Modelllösungen vorhanden sein. Ab einem Citrat-zu-Aluminium-Verhältnis von 5 und größer liegt weniger als 50% des Aluminiums im Komplex $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$ vor, wodurch die reaktiven Aluminiumkomplexe, die untersucht werden sollen, in solchen Modelllösungen den größten Anteil stellen.

Ableitend aus den dargestellten Randbedingungen wurden Modelllösungen mit einem Citrat-Anteil von 8 bis 30 für die dynamischen Untersuchungen ausgewählt. Dadurch ist es möglich, Lösungen mit unterschiedlichen Anteilen von den vermuteten reaktiven Komplexen $[\text{AlCit}]$ und $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ zur Verfügung zu haben. Damit wird die Richtigkeit der Simulation und der daraus ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten untermauert.

Tabelle 5.4.1: Thermodynamisch berechnete Speziesverteilung des Al-Cit-Modellsystems bei einem pH-Wert von 4 und für 25°C bei unterschiedlichen Verhältnissen von Aluminium zu Citrat.

Al:Cit- Anteil	Konzentration / $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$		Anteil /%			
	Al	Cit ²⁻	¹⁾ Al^{3+}	²⁾ $[\text{AlCit}]$	³⁾ $[\text{AlCit}_2]^{3-}$	$[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$
1:0,1	0,37	0,037	90,1	7,0	0,1	2,8
1:0,5	0,37	0,185	50,3	16,2	0,1	33,4
1:1	0,37	0,37	4,8	21,2	0,3	73,7
1:2	0,37	0,74	0,2	21,0	6,5	72,3
1:5	0,37	1,85	0,1	19,1	24,3	56,5
1:10	0,37	3,7	–	16,2	48,0	35,8
1:20	0,37	1,85	–	11,3	75,4	13,3
1:100	0,37	37,0	–	2,0	97,9	0,1

¹⁾ $\sum \text{Al}^{3+}, [\text{AlOH}]^{2+}, [\text{Al}(\text{OH}_2)]^{+}$; ²⁾ $\sum [\text{AlHCit}]^{+}, [\text{AlCit}], [\text{Al-HCit}]^{-}, [\text{Al-H}_2\text{Cit}]^{2-}$;

³⁾ $\sum [\text{AlHCit}_2]^{2-}, [\text{AlCit}_2]^{3-}, [\text{Al-HCit}_2]^{4-}, [\text{Al-H}_2\text{Cit}_2]^{5-}$.

5.4.2 Chromatogramme des Modellsystems

In der Abbildung 5.4.2 sind die normierten Chromatogramme dargestellt, die für die verschiedenen Modelllösungen (vgl. Tabelle 7.6.5) bei unterschiedlichen Trenntemperaturen mittels Anionenaustauscher (STAR ION A300) und ICP-MS Detektion erhalten wurden.

Deutlich zu sehen ist die Veränderung der Chromatogramme bei unterschiedlichen Trenntemperaturen. Das Signal von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$, welches schon von PEETZ und HAPPEL eindeutig identifiziert wurde, zeigt mit steigender Trenntemperatur eine Verringerung der Peakfläche.^[158, 178] Gleichzeitig bildet sich eine „Reaktionswanne“ im Chromatogramm aus, welche mit steigender Temperatur steiler ausgeprägt ist. Es zeigt sich dadurch, dass der Komplex $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ während der chromatographischen Trennung zerfällt. Ab etwa 30°C kann kein Signal für den Komplex im Chromatogramm gefunden werden, da der Komplex während der Trennung vollständig zerfallen ist. Dies wird bestärkt durch die NMR-Untersuchungen von BODOR, die die Zerfallsgeschwindigkeit des Komplexes auf der Zeitskala der Chromatographie vermuten lassen.^[156] Der mehrkernige Komplex $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$ dagegen ist auf der Zeitskala der Chromatographie inert und zeigt lediglich eine Verschiebung zu längeren Retentionszeiten mit steigender Temperatur. Ebenso lässt sich feststellen, dass das Signal von $[\text{AlCit}]$ mit steigender Temperatur kleiner wird. Somit ist auch hier von einer chemischen Reaktion während der chromatographischen Trennung auszugehen. Für die Aluminiumspeziesanalytik dieser Aluminium-Citrat-Komplexe mittels Ionenaustauschchromatographie ergibt sich, dass auch bei der niedrigen Trenntemperatur von 2°C eine Analytumwandlung auf der Trennsäule nicht unterbunden werden kann, wie der Abbildung 5.4.2(a) zu entnehmen ist. Niedrigere Trenntemperaturen sind mit wässrigen Eluenten nur bedingt möglich, wodurch aufgrund der fehlenden basisliniengetrennten Signale der einzelnen Aluminiumspezies eine Auswertung über die Signalfächen zu größeren Fehlern bei der Bestimmung der Spezieskonzentrationen in der Probe führt.

Durch die Simulation der dynamischen Chromatogramme und dem daraus resultierenden Verständnis der stattfindenden Reaktionen, ist es jedoch möglich, Analysen dieser Aluminiumspezies chromatographisch vorzunehmen. Zusätzlich lassen sich auch die Reaktionsgeschwindigkeiten der ablaufenden Reaktionen für die unterschiedlichen Trenntemperaturen bestimmen.

Für eine erfolgreiche Simulation der erhaltenen Chromatogramme müssen jedoch zunächst die reaktiven Analyten in der Probe mit ihren entsprechenden Reaktionsgleichungen bestimmt werden. Dabei sind die hauptsächlich während der Trennung stattfinden Umwandlungen entscheidend. Da es bekannt ist, dass der Komplex $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$ inert ist und in den Chromatogrammen der Abbildung 5.4.2 sich die Fläche des Peaks nicht verändert, scheidet dieser Komplex als reaktive Spezies aus.^[252] Durch das Wissen, welches aus der chromatographischen Untersuchung des Aluminium-Oxalat-Komplexsystems gewonnen wurde (Abschnitt 5.3), wird auch für das Aluminium-Citrat-System eine unimolekulare Zerfallsreaktion von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ zu $[\text{AlCit}]$ in Kombination mit einer bimolekularen Bildung von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ aus $[\text{AlCit}]$ und Citrat nach Gleichung 100 postuliert, da sich die Form der Chromatogramme mit der Temperatur ähnlich verändert. Ebenso kann auch bei diesem Komplexsystem von einer vergleichsweise kurzen Retentionszeit des Citronensäure-Liganden ausgegangen werden.

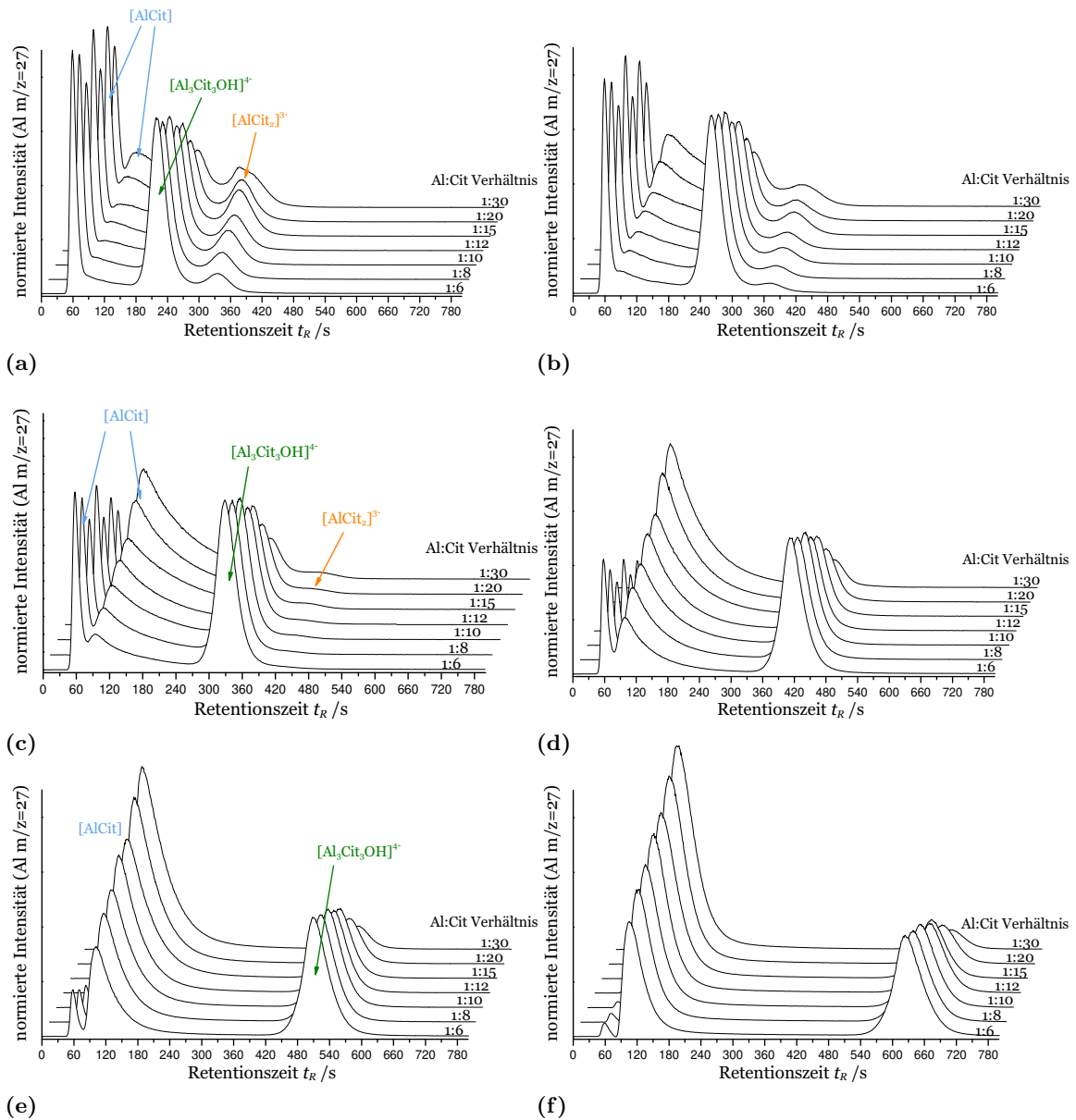
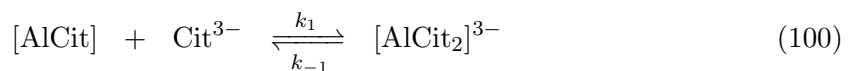


Abbildung 5.4.2: Gemessene Chromatogramme der Aluminium-Citrat-Modelllösungen (vgl. Tabelle 7.6.5) mit unterschiedlichen Aluminium-Citrat-Verhältnissen bei einer Trenntemperatur von (a) 2°C, (b) 10°C, (c) 20°C, (d) 30°C, (e) 40°C und (f) 50°C.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate 0,2 $\frac{mL}{min}$; Eluent 70 $\frac{mmol}{L}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS m/z=27.



Um zu überprüfen, dass die aufgestellte These hinsichtlich der während der Trennung ablaufenden Reaktion richtig ist, wurde versucht, die Chromatogramme der verschiedenen Modelllösungen bei unterschiedlichen Temperaturen mit dem Simulationsprogramm anzupassen. Dafür wurden folgende Randbedingungen berücksichtigt. Zum einen muss für jede

Modelllösung unabhängig von der Trenntemperatur die gleiche Spezieszusammensetzung vor der chromatographischen Trennung verwendet werden. Für unterschiedliche Trenntemperaturen dürfen sich nur die eingesetzten kinetischen Konstanten sowie die Retentionszeiten bzw. Peakformparameter verändern. Die verwendeten kinetischen Konstanten der Simulation müssen für die unterschiedlichen Modelllösungen gleich sein.

Die Abbildung 5.4.3 zeigt die normierten Chromatogramme der Modelllösung Al:Cit 1:10 bei unterschiedlichen Trenntemperaturen im Vergleich. Zusätzlich zum Signal für Aluminium ($m/z=27$) wurde die Intensität für Kohlenstoff ($m/z=12$) mit dem ICP-MS-Detektor gemessen, wodurch die Bestimmung der Retentionszeit der nicht komplexierten Citronensäure möglich wird. Aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses ist das Kohlenstoff-Signal nur deutlich für die ungebundene Citronensäure zu erkennen, die Signale für das im $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$ -Komplex gebundene Citrat sind nur mit niedriger Intensität detektierbar und die „Reaktionswanne“ hebt sich nicht deutlich genug vom Untergrundsignal ab. Durch diese Messungen ist die Bestimmung der Retentionszeit und Peakform der Citronensäure möglich, die für eine korrekte Simulation der bimolekularen Reaktion mit diesem Liganden nötig ist.

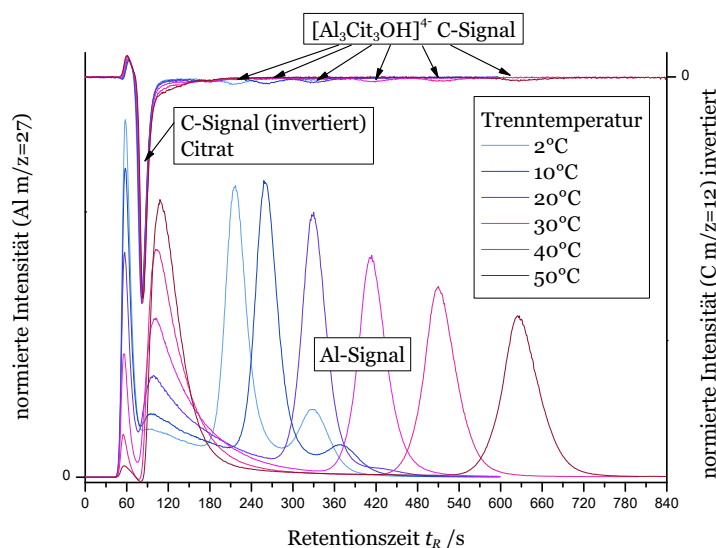


Abbildung 5.4.3: Normierte Chromatogramme des Kohlenstoff- und Aluminium-Signals (C-Signal invertiert) der Modelllösung Al:Cit 1:10 bei verschiedenen Trenntemperaturen und einem Eluent pH-Wert von 4.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent $70 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=12/27$.

Aus den Messungen ergibt sich weiterhin, dass sich die Retentionszeit von Citrat nur geringfügig mit der Temperatur ändert. Ebenso eluiert das Citrat genau dort, wo besonders bei steigender Temperatur ein „Graben“ im Aluminiumsignal entsteht. Diese Beobachtung wurde auch schon bei dem Aluminium-Oxalat-Komplexsystem für den Oxalsäure-Liganden gemacht (vgl. Abbildung 5.3.3), wodurch sich die These bestätigt, dass auch bei diesen reaktiven Analyten eine bimolekulare Reaktion nach Gleichung 100 erfolgt.

Mit dem verwendeten kinetischen System für die Simulation sind gute Anpassungen an die

Messdaten möglich, wie der Vergleich von Simulation und Messung in der Abbildung 5.4.4 für ausgewählte Trenntemperaturen zeigt.

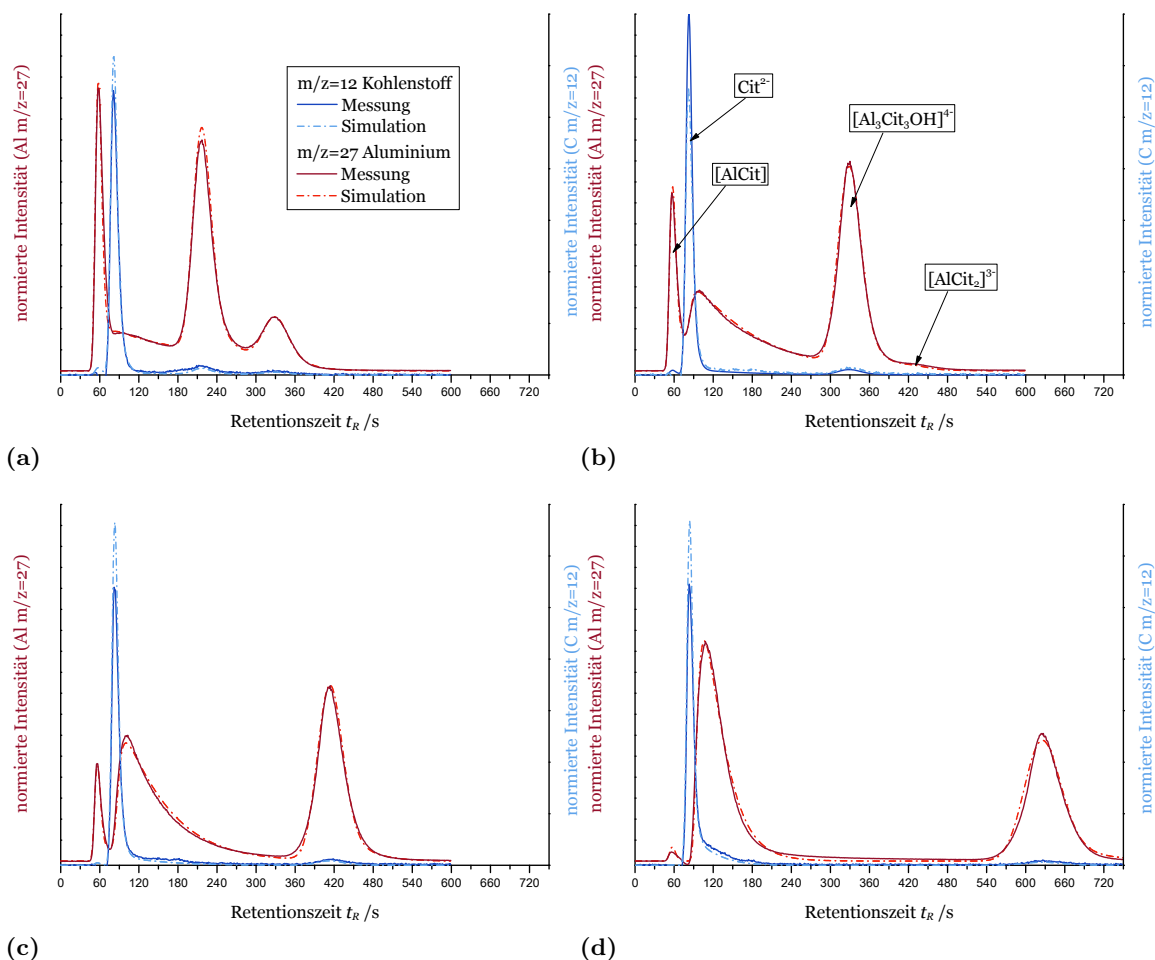


Abbildung 5.4.4: Gemessene Chromatogramme im Vergleich zur Simulation (Al und C-Signal) der Aluminium-Citrat Modelllösung Al:Cit 1:10 (vgl. Tabelle 7.6.5) bei ausgewählten Trenntemperaturen von (a) 2°C, (b) 20°C, (c) 30°C und (d) 50°C (Simulationsparameter: Tabelle 5.4.3 und 5.4.2).

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate 0,2 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent 70 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS m/z=12/27.

Damit können die beiden Reaktionspfade nach Gleichung 100 für das Aluminium-Citrat-Komplexsystem als hauptsächlich stattfindende Analytumwandlungen in der untersuchten chromatographischen Trennung und für den untersuchten Temperaturbereich als bestätigt angesehen werden. Sehr gut zu erkennen ist die Verringerung der Signalfläche des frühen Aluminiumsignals von [AlCit] aufgrund der bimolekularen Reaktion (vgl. k_1 in Gleichung 100), wodurch sich auch der Graben bei der Retentionszeit von Citronensäure im Chromatogramm ausbildet, da die Geschwindigkeit der bimolekularen Reaktion durch eine größere Citronensäurekonzentration beschleunigt ist. Die Zerfallsreaktion von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ ist bei 50°C (vgl. Abbildung 5.4.4(d)) so schnell, dass keine übliche „Wannen“-Form im Chromatogramm ausgebildet wird, sondern der durch den Zerfall gebildete Komplex [AlCit] nur eine Verschiebung

zu höheren Retentionszeiten zeigt, was nicht mit Tailing verwechselt werden darf.

Für die Simulation ist es außerdem wichtig, mit Hilfe eines VAN'T HOFF-Plots die Retentionszeit der einzelnen Spezies zu extrapolieren, weil durch den Zerfall bei höheren Trenntemperaturen kein Signal von nicht abreagiertem $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ für die Bestimmung der Retentionszeit im Chromatogramm vorhanden ist. Der VAN'T HOFF-Plot von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ unter den angegebenen Messbedingungen ist in der Abbildung 5.4.5 aufgetragen. Die Retentionszeit für $[\text{AlCit}]$ verändert sich mit der Temperatur nur geringfügig.

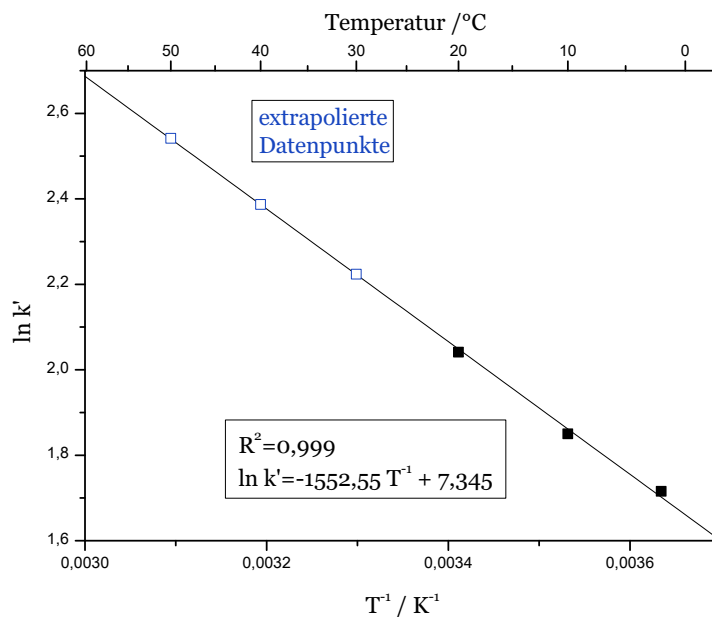


Abbildung 5.4.5: Auftragung des VAN'T HOFF-Plots der Aluminiumspezies $[\text{AlCit}_2]^{3-}$.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent $70 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

5.4.3 Gemessene Speziesverteilung der Modelllösungen

Unter der Berücksichtigung der Reaktion nach Gleichung 100, die während der chromatographischen Trennung stattfindet, und der Beobachtung, dass der Komplex $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{-4}$ als inert während der Trennung betrachtet werden kann, können über die angepassten Simulationen der Chromatogramme die Spezieszusammensetzungen in den unterschiedlichen Modelllösungen experimentell bestimmt werden.

Wichtig für die Auswertung ist, dass Chromatogramme der unterschiedlichen Modelllösungen bei verschiedenen Temperaturen ausgewertet werden. Die Anpassungen an die Chromatogramme unterschiedlicher Modelllösungen wird zuerst für die niedrigsten Trenntemperaturen durchgeführt, da durch die niedrigen Temperaturen die Reaktion auf der Trennsäule am langsamsten abläuft. Bei den Aluminium-Citrat-Modelllösungen kann auch bei einer Trenntemperatur von 2°C , die das untere Limit für das gewählte Messsystem darstellt, die Reaktion während der Trennung nicht vollständig unterdrückt werden, wodurch die verwendeten Simulationsparameter für die Spezieszusammensetzung durch erfolgreiche Anpassung der

Chromatogramme bei höheren Temperaturen auf Plausibilität geprüft werden müssen. Mit der Temperatur ändern sich die Retentionszeit und die Reaktionsgeschwindigkeit, jedoch muss die Spezieszusammensetzung für die jeweilige Modelllösung konstant bleiben. Anpassungen der Simulationen an die Messdaten sind mit dem kinetischen Modell, welches mit Gleichung 100 beschrieben ist, möglich und die darüber bestimmten Spezieszusammensetzungen sind in der Tabelle 5.4.2 eingetragen. Vergleichend dazu sind ebenfalls die theoretischen Spezieszusammensetzungen der Modelllösungen gegenübergestellt und eine graphische Auftragung ist in der Abbildung 5.4.6 zur Visualisierung der Daten dargestellt.

Tabelle 5.4.2: Vergleich der gemessenen und thermodynamisch berechneten Spezieszusammensetzung in den erstellten Modelllösungen (vgl. Chromatogramme 5.4.2).

Modelllösung [‡]	prozentualer Anteil					
	Messung			Berechnung		
	¹⁾ AlCit	²⁾ AlCit ₂	³⁾ Al ₃ Cit ₃	¹⁾ AlCit	²⁾ AlCit ₂	³⁾ Al ₃ Cit ₃
1:6	28	21	51	18,4	29,4	52,2
1:8	26	30	44	17,1	39,0	43,9
1:10	21	39	40	16,1	47,3	36,6
1:12,5	22	46	32	14,8	57,1	28,1
1:15	20	54	26	13,6	63,8	22,6
1:20	21	63	16	11,3	74,8	13,9
1:30	20	72	8	9,0	85,1	5,9

[‡]Konzentrationen der Modelllösungen im Anhang Tabelle 7.6.5.

¹⁾ $\sum [\text{AlHCit}]^+, [\text{AlCit}], [\text{Al-HCit}]^-, [\text{Al-H}_2\text{Cit}]^{2-};$

²⁾ $\sum [\text{AlHCit}_2]^{2-}, [\text{AlCit}_2]^{3-}, [\text{Al-HCit}_2]^{4-}, [\text{Al-H}_2\text{Cit}_2]^{5-};$ ³⁾ $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}.$

Für den Vergleich von theoretischen Werten und Messdaten muss hinzugefügt werden, dass für das Komplexsystem Al-Cit eine Vielzahl von Komplexbildungskonstanten in der Literatur zu finden sind.^[252, 257–259] Die theoretischen Berechnungen wurden mit den 2001 von LAKATOS *et al.* berichteten Konstanten durchgeführt.^[252]

Die Daten im Vergleich zeigen für steigende Citrat-Konzentrationen für die Spezies $[\text{AlCit}_2]$ und $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$ den gleichen Trend auf. Dagegen zeigt sich für den 1:1-Komplex $[\text{AlCit}]$ mit steigender Citrat-Konzentration eine Vergrößerung des Speziesanteils, was aufgrund der verwendeten thermodynamischen Konstanten nicht erwartet wird.

Für eine weitere Auswertung dieser beobachteten Diskrepanz müssten weitere Untersuchungen mit mehreren Modelllösungen folgen, sodass über die dynamische Chromatographie eigene Komplexbildungskonstanten bestimmt werden können, die sich mit Literaturdaten vergleichen lassen.

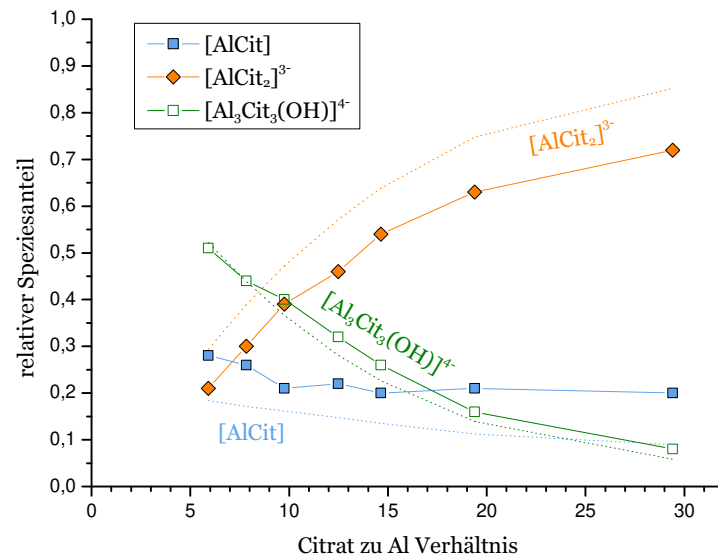


Abbildung 5.4.6: Bestimmte Speziesverteilung der Al-Cit-Modelllösungen (vgl. Tabelle 7.6.5) bei einem pH-Wert von 4 und Raumtemperatur (25°C) im Vergleich mit der thermodynamisch berechneten Speziesverteilung (gestrichelte Linien). Die Messpunkte einer Spezies sind zur besseren Erkennbarkeit über einer Linie verbunden.

5.4.4 Bestimmung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit

Neben der Speziesverteilung in den Proben/Modelllösungen, die mit Hilfe der Simulation der Chromatogramme bestimmt werden kann, sind die Geschwindigkeiten der ablaufenden Reaktionen von Interesse. Diese ergeben sich aus den Simulationsparametern, über die für die verschiedenen Modelllösungen bei gleicher Trenntemperatur die gleichen kinetischen Parameter gemessen werden konnten. Die Chromatogramme der unterschiedlichen Modelllösungen bei unterschiedlichen Trenntemperaturen können korrekt beschrieben werden, wie es exemplarisch schon in der Abbildung 5.4.4 gezeigt wurde. Dadurch kann das kinetische Modell (vgl. Gleichung 100), welches der Simulation zugrunde liegt, als richtig angesehen werden, um die Reaktionen, die während der chromatographischen Trennung bei dem untersuchten Al-Cit-Modellsystem ablaufen, zu beschreiben.

Die für die Simulation der Chromatogramme bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten sind der Tabelle 5.4.3 zu entnehmen. Durch die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen lässt sich ein EYRING-Plot erstellen, der in der Abbildung 5.4.7 aufgetragen ist. Die gute Linearität des Plots weist zusätzlich darauf hin, dass die kinetischen Prozesse der Probe während der Trennung hinreichend erfasst wurden. Wie zu erwarten war, steigen die Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigender Temperatur.

Tabelle 5.4.3: Experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeiten der Bildungs- und Zerfallsreaktion von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ (pH 4) für verschiedene Temperaturen nach Gleichung 100 bei einer Eluentkonzentration von $70 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 .

Temperatur	Komplexzerfall $k_{-1 \text{ OBS}} / \text{s}^{-1}$	Komplexbildung $k_{1 \text{ OBS}} / \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$
2°C	$3,6 \cdot 10^{-3}$	3
10°C	$5,3 \cdot 10^{-3}$	8
20°C	$9,5 \cdot 10^{-3}$	24
30°C	$1,4 \cdot 10^{-2}$	70
40°C	$2,4 \cdot 10^{-2}$	140
50°C	$3,9 \cdot 10^{-2}$	340

Aus den vorangegangenen Untersuchungen ist bekannt, dass die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit in der mobilen und stationären Phase der Trennsäule unterschiedlich sein kann. Mittels Eluentvariation können jedoch die Reaktionsgeschwindigkeiten der jeweiligen Phasen aus den dynamischen Chromatogrammen extrahiert werden.

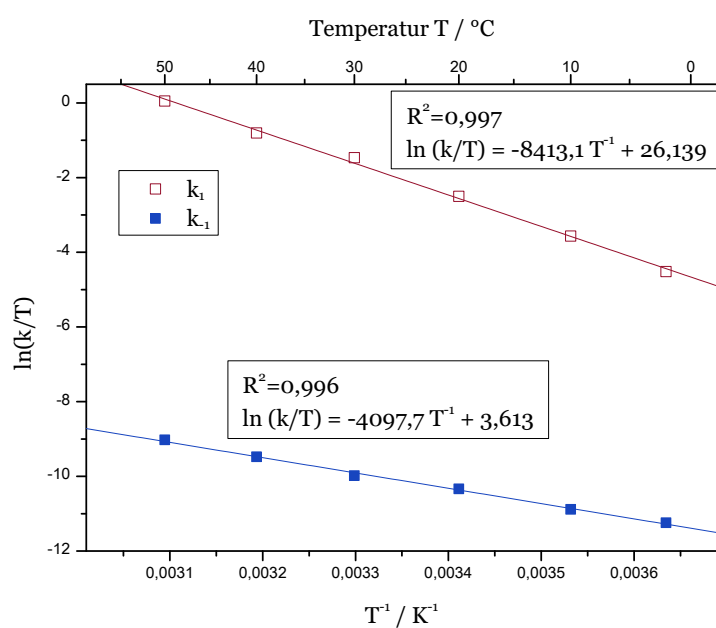


Abbildung 5.4.7: EYRING-Plot der Bildungs- und Zerfallskinetik von $[AlCit_2]^{3-}$ für eine Eluentkonzentration von $70 \frac{mmol}{L}$ NH_4NO_3 nach Gleichung 100.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{mL}{min}$; Eluent $70 \frac{mmol}{L}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27/12$.

5.4.5 Abhängigkeit der experimentell bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit von der Eluentkonzentration

Wie schon für den Zerfall des $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Komplexes gezeigt werden konnte, werden auch für den Zerfall von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten über die Simulation bestimmt. Auch bei dieser Reaktion liegt die Vermutung nahe, dass die unterschiedlichen beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten auf unterschiedliche Reaktionsraten in der mobilen und stationären Phase zurückzuführen sind. Das Phasenverhältnis während der Trennung wird durch den Retentionsfaktor bestimmt, der durch die Eluentkonzentration verändert werden kann. Liegen in der mobilen und stationären Phase unterschiedliche Reaktionsmechanismen vor, so können zwei Geschwindigkeitskonstanten für die jeweilige Phase bestimmt werden, die die beobachteten dynamischen Chromatogramme hinreichend erklären.

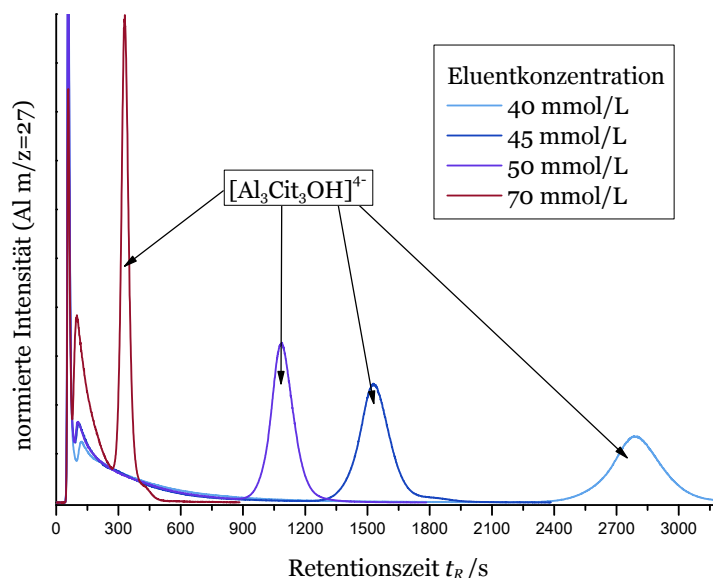


Abbildung 5.4.8: Vergleich der Modelllösung Al:Cit 1:10 bei 20°C auf der Trennsäule STAR ION A300 bei verschiedenen Eluentkonzentrationen. Deutlich zu erkennen ist das Signal des inerten $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$ -Komplexes.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Trenntemperatur 20°C; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Die beobachtete Abhängigkeit der „Wannenform“ von der Eluentkonzentration dieses Komplex-Systems lässt sich aus den Chromatogrammen der Abbildung 5.4.8 entnehmen. Darin sind exemplarisch die Messungen der Modelllösung Al:Cit 1:10 bei einer Trenntemperatur von 20°C für unterschiedliche Konzentrationen des Ammoniumnitrat-Eluenten und einem pH-Wert von 4 gezeigt. Wie auch für die anderen untersuchten Komplexe in dieser Arbeit kann eine höhere Zerfallsgeschwindigkeit für kürzere Retentionszeiten bzw. höhere Eluentkonzentrationen festgestellt werden. Besonders deutlich ist im Chromatogramm bei Verwendung des $70 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$

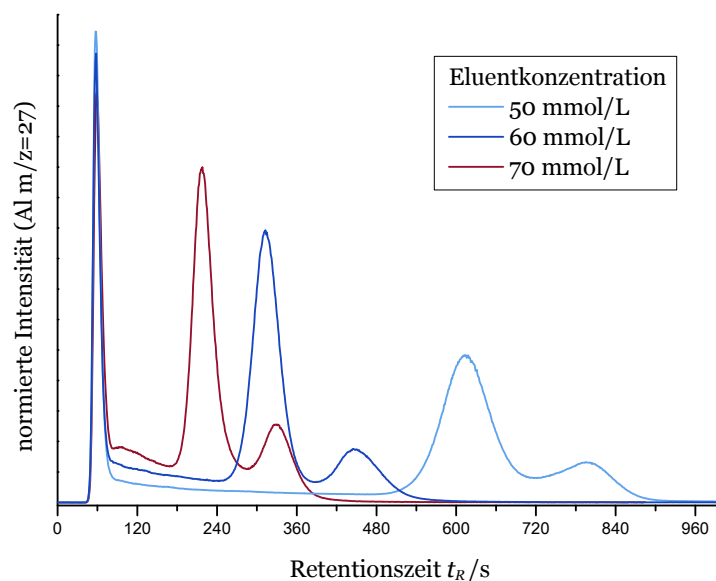


Abbildung 5.4.9: Vergleich der Modelllösung Al:Cit 1:10 bei 2°C auf der Trennsäule STAR ION A300 bei verschiedenen Eluentkonzentrationen.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Trenntemperatur 2°C; Flussrate 0,2 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Eluenten der deutlich steilere Anstieg der durch den Zerfall von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ entstehenden „Reaktionswanne“ erkennbar.

Beim Vergleich der Chromatogramme unterschiedlicher Eluentkonzentrationen und einer Trenntemperatur von 2°C ist aufgrund der niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit die „Wannenform“ flacher, wodurch der Unterschied der Höhe der „Reaktionswanne“ deutlicher ersichtlich ist. Die Chromatogramme sind in der Abbildung 5.4.9 gegenübergestellt.

Aus der Erkenntnis der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Eluentkonzentration lässt sich nach Gleichung 79 unter Messung und Simulation der Chromatogramme bei verschiedenen Eluentkonzentrationen und Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit in der stationären und mobilen Phase bestimmen. Die entsprechende Auftragung ist in der Abbildung 5.4.10 gezeigt. Die aus den Geradengleichungen erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten für die idealisierten zwei Phasen des chromatographischen Systems sind in der Tabelle 5.4.4 eingetragen.

Im Vergleich zu den anderen untersuchten Reaktionen des Zerfalls von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ und $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ zeigt der Zerfall von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ die größte Abhängigkeit von der Eluentkonzentration. Daraus ergibt sich ein großer Unterschied zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit in der stationären und mobilen Phase. Die Reaktionsgeschwindigkeit in der stationären Phase für den Zerfall ist um den Faktor von rund 50-100 kleiner als die Geschwindigkeit in der mobilen Phase.

Da bei dieser Reaktion im Vergleich zu den anderen untersuchten reaktiven Systemen der Aluminium-Oxalat- und Aluminium-edta-Fluorid-Komplexen die größte Diskrepanz der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen mobiler und stationärer Phase auftritt, ist es an diesem Beispiel

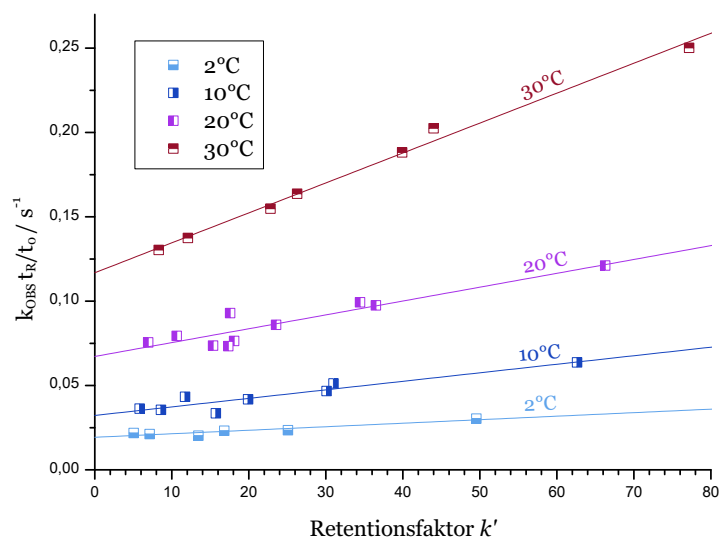


Abbildung 5.4.10: Auftragung von $k_{\text{OBS}} \cdot \frac{t_R}{t_0}$ gegen den Retentionsfaktor k' der gewonnenen Daten aus den Simulationen bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen bei Reaktionstemperaturen von 2, 10, 20 und 30°C.

Tabelle 5.4.4: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ in der mobilen (k_M) und stationären Phase (k_S) erhalten aus der Auftragung der durch Simulation experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen nach Gleichung 79 mit Bestimmtheitsmaß der Anpassung.

Temperatur / °C	k_M / s^{-1}	k_S / s^{-1}	k_M/k_S	R^2
2	0,0193	$2,1 \cdot 10^{-4}$	92,4	0,859
10	0,0323	$5,1 \cdot 10^{-4}$	57,4	0,856
20	0,0666	$8,3 \cdot 10^{-4}$	85,1	0,936
30	0,1226	$1,72 \cdot 10^{-3}$	65,8	0,918

von besonderem Interesse zu ermitteln, ob das Säulenmaterial einen Einfluss auf die experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit in der stationären Phase zeigt. Im Abschnitt 5.4.9 werden daher Messungen der Aluminium-Citrat-Komplexe mit einer höherkapazitiven Trennsäule ausgewertet und mit den kinetischen Daten, die bei der Trennung mit der STAR ION A300 erhalten werden konnten, verglichen.

Für die bimolekulare Bildungsreaktion von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ (vgl. Gleichung 100 auf Seite 180) kann keine Abhängigkeit von der Eluentkonzentration festgestellt werden. Zum einen ist die Aufenthaltszeit der Reaktanten in der stationären Phase aufgrund der geringen Retentionszeit auch bei den unterschiedlichen Eluenten sehr gering, wodurch der Einfluss einer möglichen anderen Reaktionsgeschwindigkeit in der stationären Phase nur gering ausfällt. Zum anderen ist auch hier die Problematik gegeben, dass für exakte Ergebnisse zur Reaktionsgeschwindigkeit der bimolekularen Reaktion die Peakbreiten der Reaktanten auf der Trennsäule bekannt sein müssen. Diese Peakbreiten können jedoch nur abgeschätzt werden und es ist anzunehmen, dass mit veränderter Retentionszeit durch andere Eluentkonzentrationen auch die Peakbreiten

variieren. Für die Auftragung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in mobiler und stationärer Phase von der Temperatur im EYRING-Plot wird auf die Abbildung 5.4.17 auf der Seite 198 verwiesen.

5.4.6 Abhängigkeit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit von der Flussrate

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der Simulation der dynamischen Chromatogramme die Bestimmung der Probenzusammensetzung und der Reaktionsgeschwindigkeit möglich ist. Es stellt sich jedoch die Frage, inwiefern die bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit der beobachteten Aluminium-Citrat-Komplexreaktionen unabhängig von weiteren Messparametern der Chromatographie ist. Dabei wird erwartet, dass sich keine Änderung der beobachtbaren Reaktionsgeschwindigkeiten ergibt. Als ein Parameter wurde die Flussrate des Eluenten variiert. Dabei konnte keine signifikante Änderung der bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten bei konstanter Trenntemperatur festgestellt werden. Wie auch die Abbildung 5.4.11 zeigt, liegen die Intensitäten der „Reaktionswannen“ für die Flussrate von $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ in der gleichen Größenordnung wie für die Flussrate von $0,4 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$. Lediglich die Retentionszeiten der Komponenten verschieben sich, wie es für die Variation der Flussrate zu erwarten ist. Dadurch erstreckt sich die „Wanne“ im Chromatogramm über eine längere Zeitspanne. Jedoch hat der $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ -Komplex, der hauptsächlich für die Ausbildung der „Reaktionswanne“ verantwortlich ist, mehr Zeit für den Zerfallsprozess auf der Trennsäule, sodass insgesamt das Integral des übrig gebliebenen $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ -Komplexes bei einer langsameren Flussrate kleiner ausfällt. Durch den gewählten Eluenten von $50 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \text{NH}_4\text{NO}_3$ überlagern sich die Signale von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ und $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$ in den Chromatogrammen. Die Signale können jedoch mit Hilfe der Simulation einzeln ausgewertet werden.

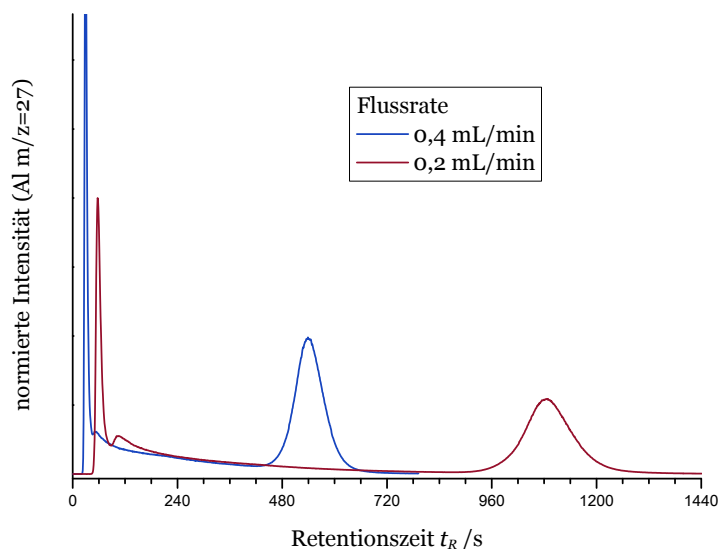


Abbildung 5.4.11: Normierte Messungen der Modelllösung Al:Cit 1:10 bei unterschiedlichen Flussraten von $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ und $0,4 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ bei 20°C und einer Eluentkonzentration von $50 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$.
Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Trenntemperatur 20°C ; Eluent $50 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \text{NH}_4\text{NO}_3$ pH 4; Detektor ICP-MS m/z=27.

5.4.7 Abhängigkeit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit vom Injektionsvolumen

Idealerweise hat das Injektionsvolumen in der Chromatographie keinen Einfluss auf das gemessene Chromatogramm. Ein größeres Injektionsvolumen führt zu einer Erhöhung der Analyt-Ionen auf der Trennsäule, wodurch sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert und niedrigere Nachweisgrenzen möglich werden. Bei einem größeren Injektionsvolumen besteht jedoch die Gefahr, dass die Trennsäule überladen wird. Dies würde zu stark asymmetrischen Signalen im Chromatogramm führen.

Da jedoch während der chromatographischen Trennung eine bimolekulare Reaktion stattfindet, hat das Injektionsvolumen noch einen anderen Einfluss auf das Chromatogramm. Die Größe des Injektionsvolumens verändert die Überlagerungszeit der beiden Reaktanten der bimolekularen Reaktion, wie es in Abschnitt 4.3.2 allgemein beschrieben ist. Dadurch besteht mehr Zeit für die Reaktion, wodurch ein größerer Umsatz von $[\text{AlCit}]$ zu $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ erfolgt. Die Abbildung 5.4.12 zeigt die Chromatogramme der Modelllösung Al:Cit 1:10 bei einer Trenntemperatur von 20°C mit 10 μL bzw. 20 μL Injektionsvolumen. Für das größere Injektionsvolumen lässt sich deutlich erkennen, dass der Peak des $[\text{AlCit}]$ -Komplexes kleiner ist und auch der durch die bimolekulare Reaktion entstehende „Graben“ geringfügig größer ausfällt. Im Gegenzug dazu liegt das relative Niveau der „Reaktionswanne“ etwas höher.

Die Verschiebung der Retentionszeit um 32 s für den Peak von $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$ (von 1083 s auf 1051 s) bei dem größeren Injektionsvolumen ist vermutlich einer lokalen Überladung zu Beginn der Trennung geschuldet, da es sich nicht über die Vergrößerung des Injektionsvolumens allein erklären lässt.

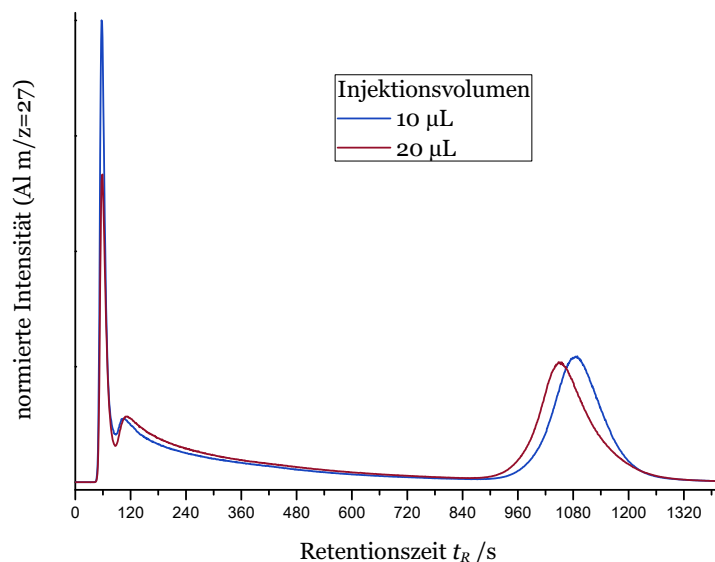


Abbildung 5.4.12: Messung der Modelllösung Al:Cit 1:10 bei unterschiedlichen Injektionsvolumina von 10 μL (Standard) und 20 μL .

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Trenntemperatur 20°C; Flussrate 0,2 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent 50 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

5.4.8 Abhängigkeit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit von der Länge der Trennsäule

Eine Variation der Säulenlänge, die für die Trennung verwendet wird, sollte ebenfalls keine Änderung der mittels der Simulation bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit hervorrufen. Es wird jedoch erwartet, dass die Retentionszeiten mit steigender Säulenlänge größer werden und die Trennung der unterschiedlichen Spezies verbessert ist, da mehr Trennstufen durchlaufen werden. Um diese These zu überprüfen, wurde die Aluminium-Citrat-Modelllösung (1:10) mit einem $70 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 Eluenten auf einer 100 mm Trennsäule gemessen und mit einer Messung von zwei in Reihe geschalteter 100 mm Trennsäulen verglichen. Die so erhaltenen zwei Chromatogramme sind der Abbildung 5.4.13 zu entnehmen.

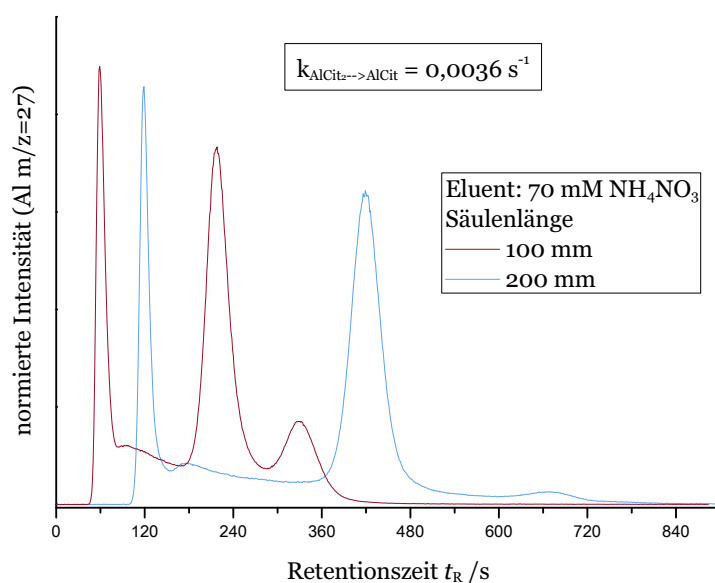


Abbildung 5.4.13: Messung der Modelllösung Al:Cit 1:10 auf unterschiedlich langen Trennsäulen (100 bzw. 200 mm) bei 20°C und einer Eluentkonzentration von $70 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 $\varnothing 2$ mm; Trenntemperatur 20°C; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent $70 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS m/z=27.

Wie es zu erwarten ist, verdoppeln sich die Retentionszeiten auf der doppelt so langen Trennstrecke in etwa. Ebenso verbessert sich die Auflösung bei Verwendung einer längeren Trennsäule, wie es erwartet wird. Das Signal für den Komplex $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ weist mit der größeren Trennsäulenlänge eine kleinere Fläche auf, da auf der längeren Trennsäule auch mehr Zeit für den Komplexzerfall beim Trennvorgang gegeben ist. Aus den Simulationen der gemessenen Chromatogramme, die eine gute Anpassung aufweisen, ergeben sich gleiche Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten von $0,0036 \text{ s}^{-1}$ für die Zerfallsgeschwindigkeit von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ nach Gleichung 100.

Zusätzlich zu dem Vergleich mit einer längeren Trennsäule wurden auch Messungen auf kürzeren Trennsäulenlängen durchgeführt. Dabei wurde auf einen schwächeren Eluenten zurückgegriffen ($50 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3), um eine ausreichende Trennung zu erhalten, die für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit mittels Simulation benötigt wird. Als Trennsäulen

wurden neben der Säulendimension 2x100 mm zwei Trennsäulen mit einer Dimension von 2x30 mm verwendet und diese einzeln und kombiniert gemessen. Dadurch konnten drei unterschiedliche Säulenlängen von insgesamt 30, 60 und 100 mm gemessen und verglichen werden. Die so erhaltenen Chromatogramme sind in der Abbildung 5.4.14 dargestellt. Sie belegen ebenso die These, dass keine veränderte Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird, wenn die Säulenlänge variiert. Für alle drei Chromatogramme lässt sich eine gute Anpassung über die Simulation mit der gleichen Zerfallsgeschwindigkeit von $0,0015 \text{ s}^{-1}$ erstellen.

An dieser Stelle sei noch angemerkt, dass sich bei der Trennung mit dem $50 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 Eluenten im Gegensatz zu dem $70 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 Eluenten die Signale für den inerten Komplex $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$ und $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ nicht ausreichend voneinander trennen lassen, wodurch sich im gezeigten Chromatogramm (Abbildung 5.4.13) eine Koelution ergibt.

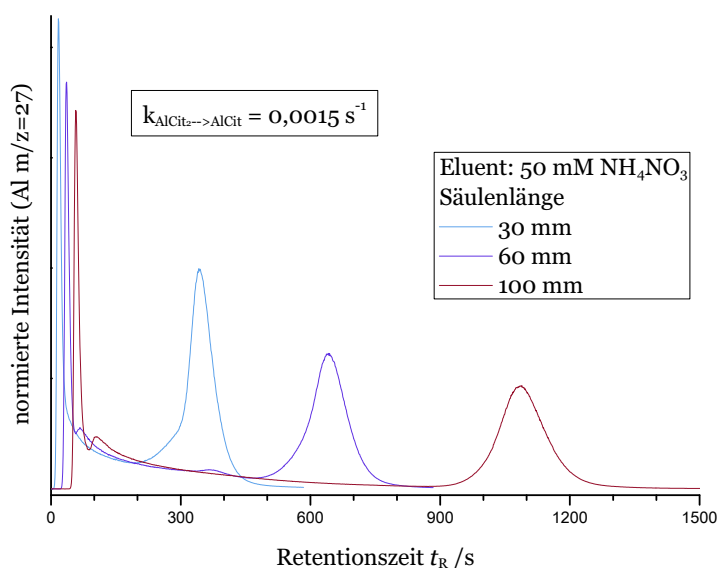


Abbildung 5.4.14: Messung der Modelllösung Al:Cit 1:10 auf unterschiedlich langen Trennsäulen (30, 60 bzw. 100 mm) bei 20°C und einer Eluentkonzentration von $50 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$.

Messparameter: Säulenmaterial STAR ION A300 ø2 mm; Trenntemperatur 20°C; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent $50 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS m/z=27.

Beim Vergleich der bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Versuchsbedingungen in Abbildung 5.4.13 und 5.4.14 fällt auf, dass unterschiedliche Geschwindigkeiten für den Zerfall von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ erhalten werden können. Diese unterscheiden sich um einen Faktor von rund 2 und damit signifikant ($70 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \hat{=} 0,0036 \text{ s}^{-1}$; $50 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \hat{=} 0,0015 \text{ s}^{-1}$). Die Säulenlänge hat nachweislich keinen Einfluss auf die messbare Reaktionsgeschwindigkeit. Bei den Experimenten sind jedoch verschiedene Eluentkonzentrationen verwendet worden, deshalb zeigen sich nur die gemittelten Zerfallsgeschwindigkeiten der Reaktion in mobiler und stationärer Phase in Abhängigkeit vom Retentionsfaktor. Eingehende Untersuchungen dazu sind im Abschnitt 5.4.5 einzusehen.

5.4.9 Abhängigkeit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit von der verwendeten stationären Phase

Im Abschnitt 5.4.5 konnte gezeigt werden, dass für die Zerfallsreaktion des $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ -Komplexes während der chromatographischen Trennung unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten für die stationäre und mobile Phase bestimmt werden können. Für die Zerfallsreaktion des $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ -Komplexes konnte exemplarisch gezeigt werden, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit in der mobilen Phase des chromatographischen Systems mit der Geschwindigkeit, die in Lösung bestimmt werden kann, deckt. Wenn dies auch für die Zerfallsreaktion von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ zutrifft, dann sollte sich unabhängig von der verwendeten Trennsäule die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit für die Zerfallsreaktion in der mobilen Phase bestimmen lassen.

Für die Überprüfung dieser These wurde das im Vergleich zur STAR ION A300 höherkapazitive Austauschermaterial METROSEP CARB 2 ausgewählt, welches ebenfalls auf einem PS-DVB Trägermaterial aufbaut und mit Trimethylamin funktionalisiert ist. Beide Trennsäulen wurden mit der gleichen narrow-bore Säulendimension (2x100 mm) eingesetzt.

In der Abbildung 5.4.15 sind exemplarisch zwei Chromatogramme für eine Trenntemperatur von 2°C vergleichend dargestellt. Wie schon optisch gut an der „Wannenform“ zu erkennen, ist die Zerfallsgeschwindigkeit des $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ -Komplexes auf der Trennsäule mit niedriger Kapazität (STAR ION A300) deutlich schneller als auf der hochkapazitiven METROSEP CARB 2.

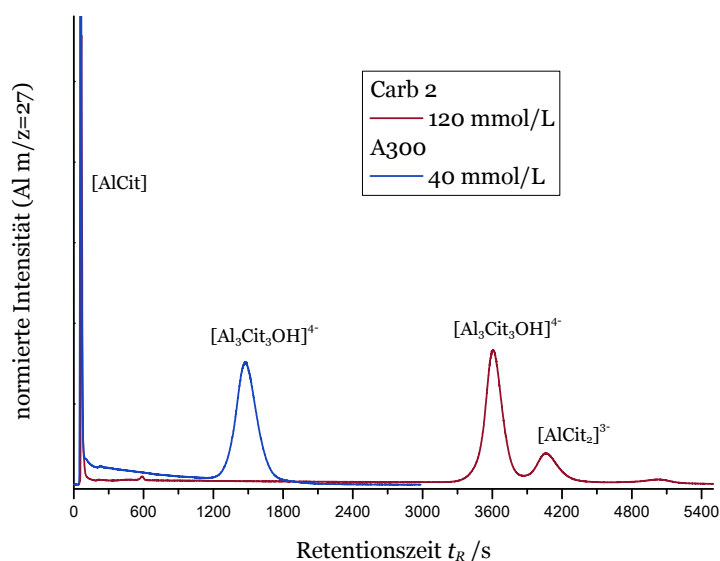


Abbildung 5.4.15: Vergleich der Modelllösung Al:Cit 1:10 bei 2°C auf der Trennsäule METROSEP CARB 2 mit der Trennung auf der STAR ION A300. Durch die unterschiedlichen Kapazitäten der Trennsäulen sind verschiedene Eluentkonzentrationen nötig.

Messparameter: Trenntemperatur 2°C; Flussrate 0,2 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS m/z=27.

Während für die STAR ION A300 mit einem Eluenten von $40 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ eine Zerfallsgeschwindigkeit von $9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ über das Simulationsskript bestimmt werden kann, wird auf der METROSEP CARB 2 mit einem $120 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Eluenten nur ein Geschwindigkeit von $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ gemessen. Um die These zu prüfen, dass die bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten für die mobile Phase der Trennung für beide Trennsäulen gleich ist, wurde auch mit dem Anionenaustauscher METROSEP CARB 2 eine Eluentvariation mit den Al-Cit-Modelllösungen als Analyten bei verschiedenen Trenntemperaturen durchgeführt. Dabei konnte wie zu erwarten ebenfalls eine Abhängigkeit zwischen Retentionsfaktor und Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Die Auftragung von $k_{\text{OBS}} \cdot \frac{t_R}{t_0}$ gegen den Retentionsfaktor k' nach Gleichung 79 zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit in der mobilen und stationären Phase ist in der Abbildung 5.4.16 im Vergleich mit den Daten des STAR ION A300 Austauschermaterials aufgetragen. Der Anstieg entspricht der Reaktionsgeschwindigkeit in der stationären Phase und der Achsenschnittpunkt der Reaktionsgeschwindigkeit in der mobilen Phase.

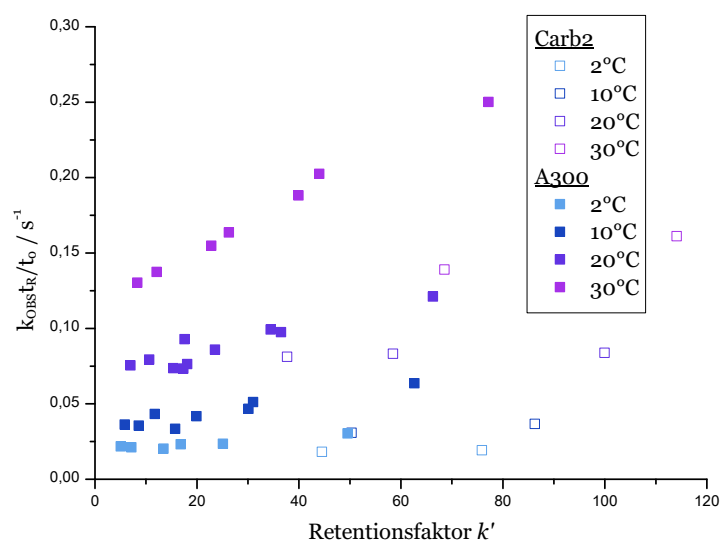


Abbildung 5.4.16: Auftragung von $k_{\text{OBS}} \cdot \frac{t_R}{t_0}$ gegen den Retentionsfaktor k' der gewonnenen Daten aus den Simulationen bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen bei einer Säulentemperatur von 2, 10, 20 und 30°C für die Trennsäulen STAR ION A300 und METROSEP CARB 2.

Wie es aus der Auftragung in Abbildung 5.4.16 schon zu entnehmen ist, ist die Geschwindigkeit des Zerfalls von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ in der stationären Phase des METROSEP CARB 2 Austauschermaterials geringer im Vergleich zur STAR ION A300. Die Achsenschnittpunkte sind jedoch nahezu gleich, sodass die gleiche Größenordnung der Reaktion in der mobilen Phase beider Austauschermaterialien bestimmt werden kann. Deutlicher ist dieses Ergebnis dem vergleichenden EYRING-Plot in der Abbildung 5.4.17 zu entnehmen.

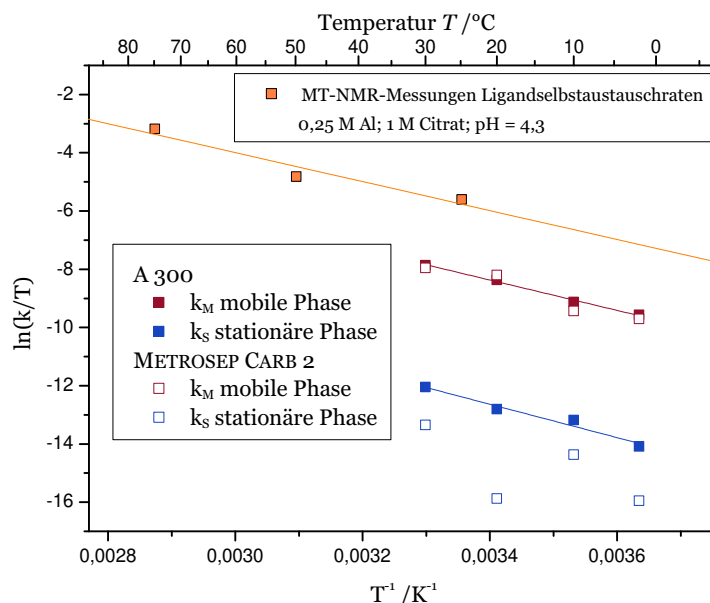


Abbildung 5.4.17: EYRING-Plot der bestimmten Zerfallsreaktion von $[AlCit_2]^{3-}$ und der mobilen und stationären Phase STAR ION A300 und METROSEP CARB 2 im Vergleich zu Ligandselbstaustauschraten, die mittels der dynamischen NMR-Spektroskopie bestimmt wurden.^[156, 261]

Aufgrund der sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten und den langen Retentionszeiten streuen die bestimmten Werte für die Reaktionsgeschwindigkeiten in der stationären Phase des METROSEP CARB 2 Materials stark. Jedoch kann durch diesen Befund die These bestätigt werden, wonach die Reaktionsgeschwindigkeit in der mobilen Phase als unabhängig vom Säulenmaterial betrachtet werden kann. Diese Feststellung ist auch dahingehend von Interesse, dass zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit für beide Trennsäulen unterschiedlich starke Eluenten verwendet werden mussten. Für die METROSEP CARB 2 war ungefähr eine doppelt so hohe Eluentkonzentration nötig. Die bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten der mobilen Phase unterscheiden sich jedoch nur im Rahmen der Messunsicherheit und damit nicht signifikant.

Werden die bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten mit den Ligandselbstaustauschraten verglichen, die mittels Magnetisierungs-Transfer-Experimenten der NMR-Spektroskopie bestimmt wurden, so fällt auf, dass die Reaktionsgeschwindigkeit um einen Faktor von rund 10 geringer ist.^[156, 261] Die Autoren spekulieren auf einen assoziativen Mechanismus des Ligandenaustausches. Damit wäre die Reaktion von der Citratkonzentration der Reaktionslösung abhängig. In dem hier untersuchten Experiment kann jedoch nur ein dissoziativer Zerfallsmechanismus stattfinden, da durch die chromatographische Trennung eine Separation von Ligand und Komplex erfolgt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wird ein anderer Mechanismus der Reaktion gemessen, der möglicherweise durch Wasser als Austauschligand induziert wird.

Tabelle 5.4.5: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ in der mobilen (k_M) und stationären Phase (k_S) der Trennsäulen METROSEP CARB 2 und STAR ION A300; erhalten aus der Auftragung der durch Simulation gemessenen Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen nach Gleichung 79.

Temperatur / °C	$k_{M; A300} / \text{s}^{-1}$	$k_{M; CARB2} / \text{s}^{-1}$	$k_{S; A300} / \text{s}^{-1}$	$k_{S; CARB2} / \text{s}^{-1}$
2	0,0193	0,0168	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$
10	0,0323	0,0226	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
20	0,0666	0,0803	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$
30	0,1226	0,1059	$17,2 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$

In der Tabelle 5.4.5 sind die bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten in der mobilen und stationären Phase der beiden untersuchten Säulenmaterialien aufgelistet. Wie ebenfalls der Abbildung 5.4.18 zu entnehmen ist, liegen die Reaktionsgeschwindigkeiten in der stationären Phase des höherkapazitiven Austauschers etwas niedriger. Um diesen Unterschied korrekt zu interpretieren, sind jedoch weitergehende Untersuchungen notwendig. Fraglich ist zudem, wie der Mechanismus für die Reaktion des Zerfalls des an der stationären Phase gebundenen $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ zu formulieren ist.

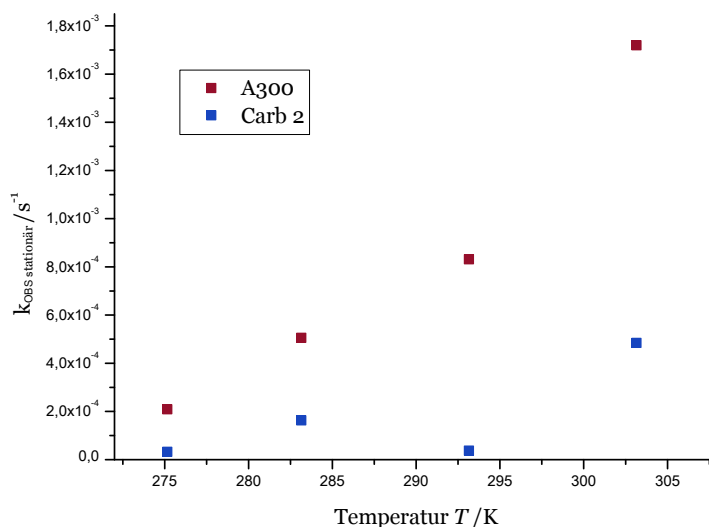


Abbildung 5.4.18: Vergleich der bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten des Zerfalls von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ in der stationären Phase des Ionenaustauschers STAR ION A300 und der METROSEP CARB 2.

Dieses Experiment bestätigt außerdem nochmals die Theorie, wonach die Eluentkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der Ionenstärke nur äußerst gering beeinflusst. Ein größerer Effekt geht von den unterschiedlichen Phasenverhältnissen bedingt durch die unterschiedlichen Retentionsfaktoren aus. Dies wird nochmals sehr deutlich, wenn die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten (k_{OBS}) gegen die Eluentkonzentrationen aufgetragen werden, wie es in Abbildung 5.4.19 dargestellt ist. Zum einen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Eluentkonzentration und zum anderen liegen die bestimmten Zerfallsgeschwindigkeiten

von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ auf den beiden verschiedenen Trennsäulenmaterialien nicht auf einer Kurve, sondern unterscheiden sich deutlich.

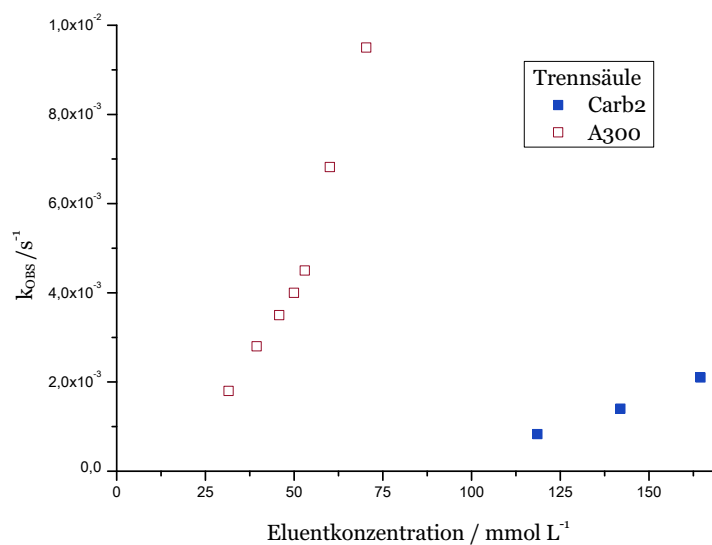


Abbildung 5.4.19: Vergleich der bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten des Zerfalls von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ für die verschiedenen Eluentkonzentrationen bei der Trennung auf den Materialien STAR ION A300 und METROSEP CARB 2.

Es sei in diesem Zusammenhang nochmals darauf hingewiesen, dass die hier gezeigten Reaktionsgeschwindigkeiten nur für einen Eluenten mit einem pH-Wert von 4 bestimmt wurden. Im folgenden Kapitel 5.4.10 wird der Einfluss des Eluent pH-Wertes auf die beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit dargelegt.

5.4.10 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert des Eluenten

Alle in den vorangegangenen Abschnitten gezeigten Chromatogramme der Al-Cit-Komplexe wurden mit einem Eluenten gemessen, der auf einen pH-Wert von 4 eingestellt war, sodass alle bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten über die Simulation nur für diesen pH-Wert gelten. Es ist davon auszugehen, dass die beobachteten Reaktionen der Bildung und des Zerfalls von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ vom pH-Wert des umgebenden Mediums abhängig sind. Die Bildungsreaktion sollte durch den Reaktanten Citrat eine Abhängigkeit von den pK_S -Werten der jeweiligen Deprotonierungsstufen aufweisen ($\text{pK}_{S1}=3,13$; $\text{pK}_{S2}=4,76$; $\text{pK}_{S3}=6,40$).^[246]

Für erste Untersuchungen zur Beleuchtung der Frage wurde ein $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ verwendet, der anfänglich auf einen pH-Wert von 2,5 und nach jeder Messung mit Ammoniak auf den nächst höheren pH-Wert eingestellt wurde. Die durch die Untersuchungen in dieser Arbeit gut bekannte Modelllösung Al:Cit 1:10 wurde für die Experimente ausgewählt, sodass die Spezieszusammensetzung der Probe als bekannt vorausgesetzt werden kann.

In der Abbildung 5.4.20(a) und (c) sind die erhaltenen Chromatogramme für die unterschiedlichen pH-Werte dargestellt. Dabei lässt sich eine Reduzierung der Retentionszeit des Komplexes $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$ bei höheren pH-Werten feststellen. Für den Komplex $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ werden für einen pH-Wert von 4,5 und 5,0 etwas höhere Retentionszeiten im Vergleich zu pH 4,0 festgestellt. Bei der Messung mit dem Eluent pH-Wert von 6,0 zeigt sich jedoch eine starke Verringerung der Retentionszeit auf nur 165 s. Die Retentionszeit von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ lässt sich für die Eluenten mit pH-Werten unter 4 nicht mehr bestimmen, da kein Signal für den Komplex im Chromatogramm ersichtlich ist. Plausibel ist eine Überlagerung der Signale des Komplexes $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ und $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ bei einem Eluent pH-Wert von 3,5, wogegen der niedrige pH-Wert 2,5 die Zerfallsgeschwindigkeit des Komplexes $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ soweit beschleunigt, dass kein $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ von der Säule eluiert und dadurch kein Signal für diesen Komplex im Chromatogramm gemessen werden kann.

Die Anpassungen der Simulationen an die gemessenen Chromatogramme sind der Abbildung 5.4.20(b) und (d) zu entnehmen. Aufgrund der hohen Zerfallsgeschwindigkeiten bei niedrigen pH-Werten des Eluenten ist die exakte Bestimmung der Retentionszeit des Komplexes $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ nicht möglich, aber auch nicht nötig, da die Simulationen wegen der hohen Zerfallsrate einen vernachlässigbaren Einfluss der Retentionszeit auf das Chromatogramm zeigen. Die über die Simulation bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten sind in der Tabelle 5.4.6 eingetragen.

Zu messen ist eine deutliche Zunahme der Zerfallsgeschwindigkeit bei einem niedrigen pH-Wert, sodass ähnlich wie beim Zerfallsprozess von $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ eine Zerfallsreaktion mit Beteiligung eines Protons angenommen werden kann. Für eine stichhaltige Auswertung reicht die Datengrundlage jedoch nicht aus, da wie im Abschnitt 5.4.5 erläutert, nur eine gemittelte Reaktionsgeschwindigkeit, zusammengesetzt aus der Retentionszeit in der mobilen und stationären Phase des chromatographischen Systems, ausgewertet werden kann. Aufgrund der großen Änderung der messbaren Reaktionsgeschwindigkeit mit dem pH-Wert wäre es zusätzlich

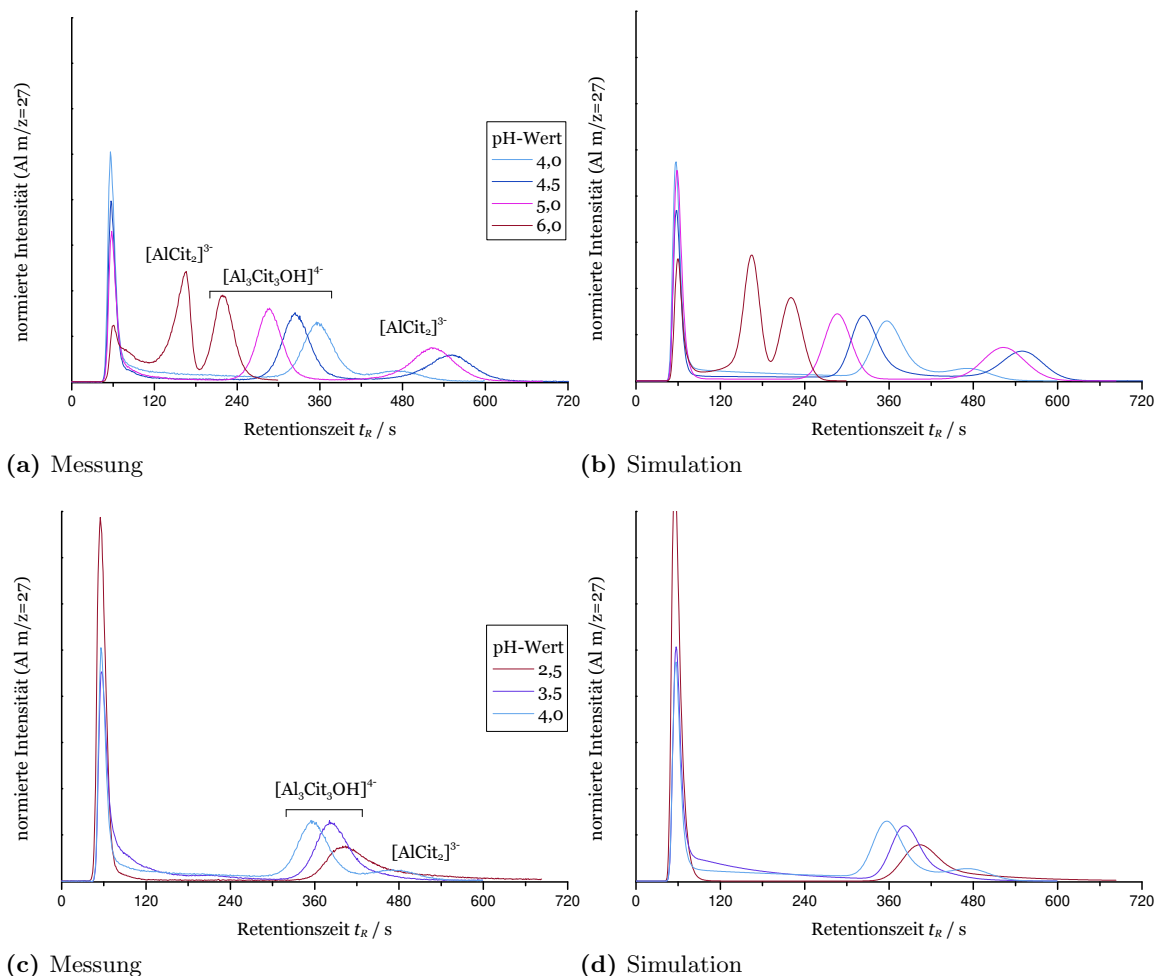


Abbildung 5.4.20: Gemessene Chromatogramme im Vergleich zur Simulation der Aluminium-Citrat Modelllösung Al:Cit 1:10 (vgl. Tabelle 7.6.5) bei einer Trenntemperatur von 2°C und einer Eluentkonzentration von 60 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate 0,2 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent 60 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$; Trenntemperatur 2°C; Detektor ICP-MS m/z=27.

Tabelle 5.4.6: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Zerfalls- und Bildungsreaktion von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ bei unterschiedlichen pH-Werten und 2°C nach Gleichung 100 auf der Seite 180.

pH-Wert	Komplexzerfall $k_{-1 \text{ OBS}} / \text{s}^{-1}$	Komplexbildung $k_{1 \text{ OBS}} / \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$
2,5	$\geq 0,1$	–
3,5	$8 \cdot 10^{-3}$	≤ 1
4,0	$3 \cdot 10^{-3}$	3
4,5	$1 \cdot 10^{-3}$	8
5,0	$1 \cdot 10^{-3}$	10
6,0	$2 \cdot 10^{-3}$	18

nur möglich einen kleinen pH-Bereich zu untersuchen, wodurch das Ergebnis statistisch nicht genug abgesichert wäre.

Mit steigendem pH-Wert ist eine leichte Zunahme der Bildungsreaktionsgeschwindigkeit festzustellen. Dies lässt sich auch deutlich an der Verringerung der Signalfäche von [AlCit] im Chromatogramm feststellen. Jedoch wurde auch hier aufgrund der geringen statistischen Sicherheit auf eine weitere Auswertung hinsichtlich einer Korrelation mit den pK_S -Werten der Citronensäure verzichtet.

In der Abbildung 5.4.21 sind zum Vergleich die Chromatogramme für höhere Trenntemperaturen abgebildet.

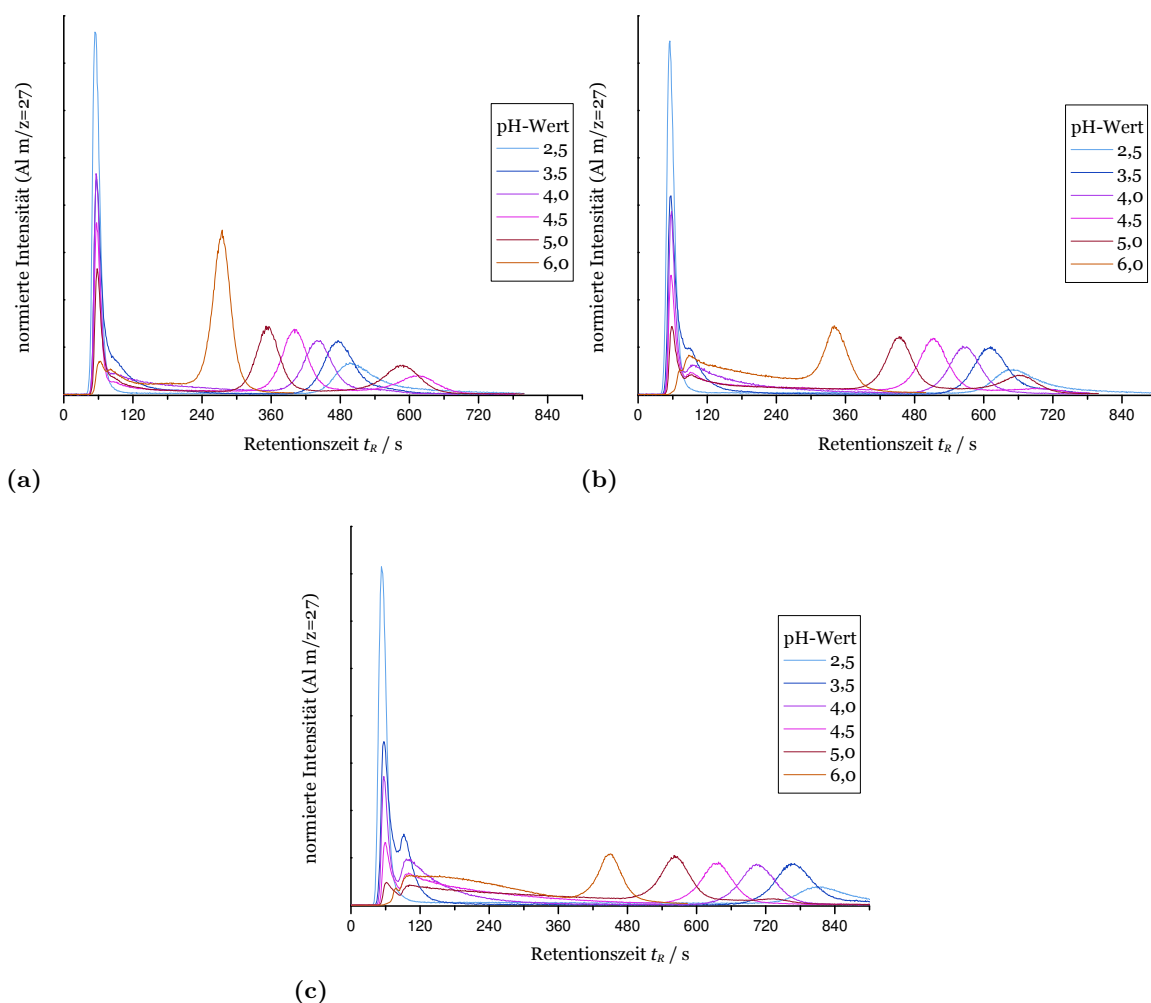


Abbildung 5.4.21: Gemessene Chromatogramme der Aluminium-Citrat-Modelllösung Al:Cit 1:10 (vgl. Tabelle 7.6.5) bei einer Eluentkonzentration von $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ mit unterschiedlichen pH-Werten und einer Trenntemperatur von (a) 10°C , (b) 20°C und (c) 30°C .

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

5.5 Modellsystem Aluminium-Oxalat-Citrat

In den vorangegangenen Kapiteln über die Citrat- und Oxalat-Komplexe des Aluminiums wurden ausschließlich homoleptische Komplexe untersucht und im Besonderen ein Modell für die Reaktionen während der chromatographischen Trennung erstellt, welches die experimentellen Daten hinreichend beschreiben kann. In biologischen Proben liegen jedoch häufig verschiedene Carbonsäuren vor, die als Liganden zur Ausbildung von Aluminiumkomplexen in Frage kommen. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob es auch möglich ist, mit Hilfe der Simulation Informationen über die Probenzusammensetzung zu erhalten, wenn Mischungen von Oxalat- und Citrat-Komplexen in der Probe vorliegen. Es wird erwartet, dass sich durch die parallel ablaufenden kinetischen Zerfallsprozesse mehrerer Aluminium-Spezies die im Chromatogramm gebildeten „Reaktionswannen“ überlagern. Aufgrund der in den Kapiteln 5.3 und 5.4 bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten und Peakparameter der reaktiven Aluminium-Citrat- und Aluminium-Oxalat-Komplexe, müsste es möglich sein, beliebige Mischungen der Komplexe unter der Annahme bekannter Bildungs- und Zerfallskinetik analysieren zu können, wodurch die dynamische Chromatographie eine hilfreiche Methode für die Aluminiumspeziesanalytik in biologischen Proben darstellen könnte.

5.5.1 Dynamische Chromatogramme der Modelllösungen

Für die Untersuchungen wurden Modelllösungen gewählt, die vergleichbar mit den schon bekannten homoleptischen Modelllösungen sind. Dabei bezieht sich homoleptisch nur auf die Carbonsäureliganden und Wasser wird als Ligand vernachlässigt, was aus Gründen der Übersichtlichkeit in dieser Arbeit allgemein vereinfacht dargestellt wird. Für die Modelllösungen wurde ein molares Aluminium-zu-Ligand-Verhältnis von 1 zu 10 gewählt und der pH-Wert der Modelllösungen auf 4 festgelegt. Die Aluminiumkonzentration wurde auf $10 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ festgesetzt. Die verwendeten Modelllösungen mit den unterschiedlichen Stoffmengenanteilen der Liganden Citronensäure und Oxalsäure zu Aluminium sind in der Tabelle 5.5.1 eingetragen.

Ein typisches Chromatogramm der Mischmodelllösungen zeigt die Modelllösung mit dem Verhältnis 1:5:5 (Al:Cit:Ox), die in der Abbildung 5.5.1 vergleichend zu den Modelllösungen mit nur einem Liganden dargestellt ist. Die von den homoleptischen Komplexen bekannten Signale sind auch in den Mischkomplex-Modelllösungen wiederzufinden und können dadurch einfach zugeordnet werden. Zusätzlich gibt es jedoch noch ein weiteres Signal bei einer Retentionszeit von rund 160 s, welches nicht aus den Oxalat- bzw. Citrat-Modelllösungen bekannt ist. Aus diesem Grund muss es sich um einen heteroleptischen Komplex handeln, der Aluminium als Zentralatom trägt, welches von Citrat- und Oxalat-Liganden komplexiert wird. Aufgrund der beobachteten Retention auf der Anionentrennsäule muss der Komplex eine negative Ladung tragen.

Zur Identifizierung des unbekannten heteroleptischen Komplexes wurde eine on-line-Kopplung der Chromatographie mit einer ESI-MS Detektion durchgeführt. Jedoch konnte dadurch nur ein geringer zusätzlicher Informationsgewinn verzeichnet werden, da an dem unbekannten Signal im negativen Modus nur die Massen-zu-Ladungs-Verhältnisse von 278 ($[\text{AlCitNO}_3]^-$),

Tabelle 5.5.1: Relative Stoffmengenverhältnisse der Liganden Citronensäure sowie Oxalsäure der für die Untersuchungen ausgewählten Modellösungen (Für verwendete Konzentrationen siehe Tabelle 7.6.6).

Name	Stoffmengenanteil rel.			Summe
	Al	Citronensäure	Oxalsäure	Ligand
1:10:0	1	10	0	10
1:9:1	1	9	1	10
1:8:2	1	8	2	10
1:7:3	1	7	3	10
1:6:4	1	6	4	10
1:5:5	1	5	5	10
1:4:6	1	4	6	10
1:3:7	1	3	7	10
1:2:8	1	2	8	10
1:1:9	1	1	9	10
1:0:10	1	0	10	10

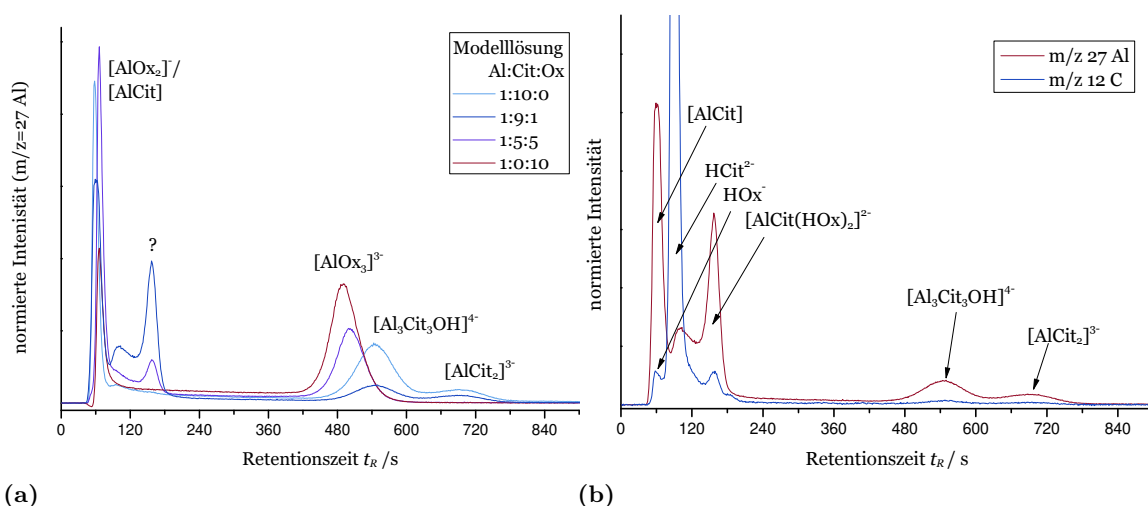


Abbildung 5.5.1: (a) Vergleich der Chromatogramme der Aluminium-Citrat (1:10) und Aluminium-Oxalat (1:10) Modellösungen mit der Aluminium-Oxalat-Citrat (1:5:5 und 1:1:9) Modellösung. (b) Aluminium und Kohlenstoffsignal des ICP-MS des Chromatogramms der Modellösung Al:Cit:Ox (1:9:1).

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Trenntemperatur 2°C; Flussrate 0,2 $\frac{mL}{min}$; Eluent: 50 $\frac{mmol}{L}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS m/z=27.

203 ($[AlOx_2]^-$) und 239 ($[AlOx(NO_3)_2]^-$) detektiert wurden. Es kann vermutet werden, dass durch das Elektrospray-Ionisationsverfahren nur Fragmente des eigentlichen Komplexes detektiert werden können.

Über eine Eluentkonzentrationsvariation der chromatographischen Trennung wurde die effektive Ladung des unbekannten Komplexes mit -1,05 bestimmt. Die doppelt logarithmische

Auftragung von Eluentkonzentration und Retentionsfaktor dafür ist in Abbildung 5.5.2(a) dargestellt.

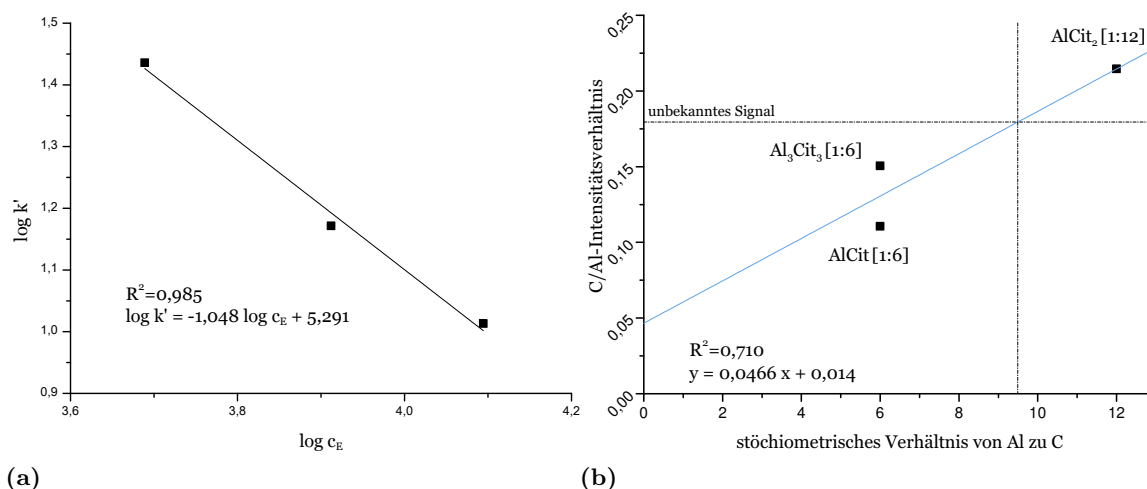


Abbildung 5.5.2: (a) Doppelt logarithmische Auftragung der Eluentkonzentration gegen den Retentionsfaktor zur Bestimmung der effektiven Ladung der beobachteten unbekannten Aluminiumspezies. (b) Linearer fit der bestimmten Signalintensitäten von Kohlenstoff zu Aluminium der bekannten Spezies im Vergleich zur unbekannten Spezies.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Trenntemperatur 2°C; Flussrate 0,2 $\frac{mL}{min}$; Eluent: 40, 50 und 60 $\frac{mmol}{L}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS m/z=27.

Der einfachste mögliche Mischkomplex unter der Annahme nur eines Al-Kerns ist $[AlCitHOx]^-$. Dieser hätte 5 von 6 Bindungsstellen des Koordinationsoktaeders besetzt. Der Komplex $[AlCit_2Ox]^{5-}$ würde zu wenige Bindungsstellen und eine zu hohe Ladung aufweisen. $[AlCit(HOx)_2]^{2-}$ könnte auch noch in Betracht gezogen werden, aber dafür wäre eine leicht höhere effektive Ladung zu vermuten.

Ebenso kann das Kohlenstoff-zu-Aluminium-Verhältnis der mit dem ICP-MS ermittelten Intensitäten weiterhelfen, den Ligandenanteil zu bestimmen. Dabei ist jedoch die Messung des Signalverhältnisses durch das große Kohlenstoffsignal der „freien“ Citrat- bzw. Oxalat-Liganden sowie der stattfindenden Komplexbildungs- und Zerfallsreaktionen erschwert. Dennoch lässt sich ein grobes Verhältnis von Kohlenstoff zu Aluminium zwischen 1:8 bis 1:10 bestimmen, wie es über die Auftragung in Abbildung 5.5.2(b) möglich ist. Dieses passte allerdings aufgrund des geringen Kohlenstoffgehalts der Oxalsäure für den Komplex $[AlCit(HOx)]^-$ (1:8) sowie $[AlCit(HOx)_2]^{2-}$ (1:10).

Wie in der Tabelle 5.3.1 auf der Seite 149 theoretisch für die Oxalatkomplexe des Aluminiums berechnet, binden in Lösung auch schon bei vergleichsweise niedrigen Ligandanteilen nahezu alle verfügbaren Oxalsäureliganden an das Metallzentrum. Aus diesem Grund wird angenommen, dass es sich bei dem unbekannten Signal um die Spezies $[AlCit(HOx)_2]^{2-}$ handelt.

Für die verschiedenen untersuchten Modelllösungen ergeben sich bei einer Trenntemperatur von 2°C die Chromatogramme, die der Abbildung 5.5.3 zu entnehmen sind. Deutlich sichtbar ist auch hier die Signalwanne, die sich bei dem unbekannten Mischkomplex (vermutlich $[\text{AlCit}(\text{HOx})_2]^{2-}$) ausprägt und zeigt, dass der Komplex auf der Zeitskala der Trennung äußerst labil ist. Bei Erhöhung der Trenntemperatur beschleunigt sich die Zerfallsreaktion, wie es zu erwarten ist. Dies zeigt sich deutlich durch den steileren Anstieg der „Reaktionswanne“ und veränderte Signalflächen. Die erhaltenen Chromatogramme der Citrat-Oxalat-Mischmodelllösungen für eine Trenntemperatur von 15°C sind der Abbildung 5.5.4 zu entnehmen. Für eine Trenntemperatur von 30°C lässt sich erkennen, dass alle Aluminiumkomplexe der Modelllösung während der Trennung zu Komplexen mit niedriger Retentionszeit zerfallen. Eine Ausnahme ist dabei der inerte Komplex $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$, der keiner Reaktion unterliegt. Durch die schnellen Zerfallsreaktionen sind die Chromatogramme bei erhöhten Trenntemperaturen für die Speziesbestimmung der Probe nicht geeignet. Die Messungen können jedoch verwendet werden, um die Richtigkeit der Simulation durch Extrapolation der Simulationsparameter zu hohen Temperaturen zu bestätigen.

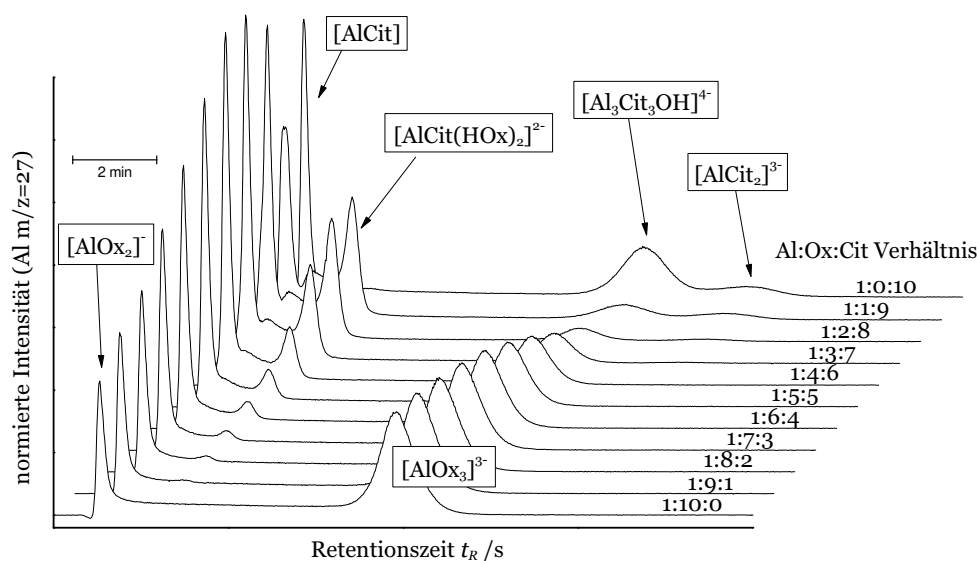


Abbildung 5.5.3: Chromatogramme der Modelllösungen mit unterschiedlichen Oxalat-zu-Citrat-Verhältnis (vgl. Tabelle 7.6.6) und einer konstanten Aluminiumkonzentration von $10 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ bei einer Trenntemperatur von 2°C.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Trenntemperatur 2°C; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent: $50 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

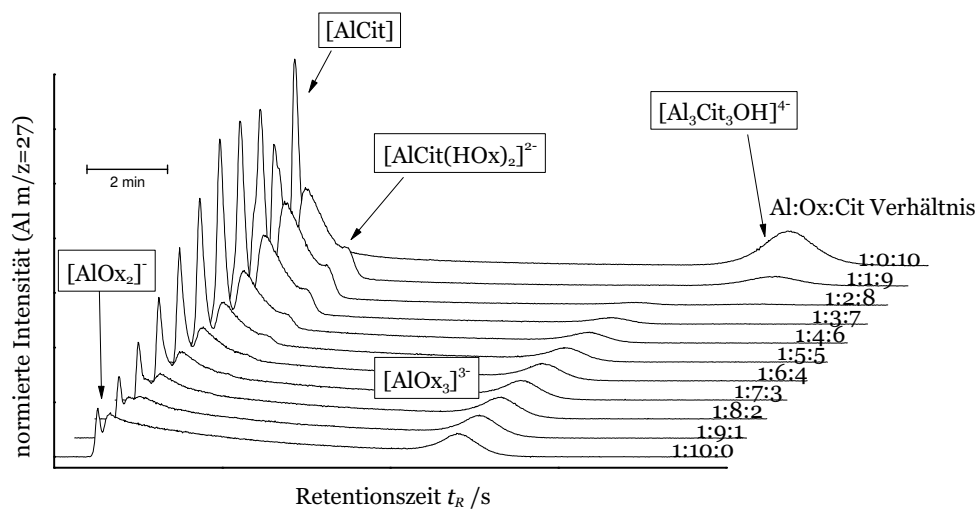


Abbildung 5.5.4: Chromatogramme der Modellösungen mit unterschiedlichen Oxalat-zu-Citrat-Verhältnis (vgl. Tabelle 7.6.6) und einer konstanten Aluminiumkonzentration von $10 \frac{mg}{kg}$ bei einer Trenntemperatur von $15^\circ C$.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Trenntemperatur $15^\circ C$; Flussrate $0,2 \frac{mL}{min}$; Eluent: $50 \frac{mmol}{L}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS m/z=27.

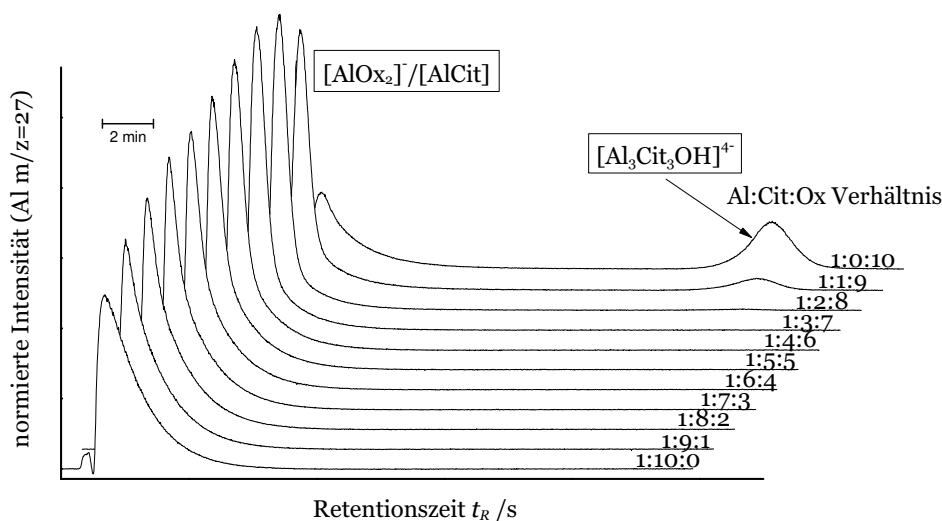


Abbildung 5.5.5: Chromatogramme der Modellösungen mit unterschiedlichen Oxalat-zu-Citrat-Verhältnis (vgl. Tabelle 7.6.6) und einer konstanten Aluminiumkonzentration von $10 \frac{mg}{kg}$ bei einer Trenntemperatur von $30^\circ C$.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Trenntemperatur $30^\circ C$; Flussrate $0,2 \frac{mL}{min}$; Eluent: $50 \frac{mmol}{L}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS m/z=27.

5.5.2 Bestimmung der ablaufenden Reaktionen und deren Reaktionsgeschwindigkeiten

Für die Simulation der gemessenen Chromatogramme lassen sich die kinetischen Parameter verwenden, die in den vorangegangenen Abschnitten bei der Untersuchung der homoleptischen Komplexe von Aluminium mit Citrat und Oxalat bestimmt wurden. Dadurch werden für die Simulation die hinreichend bekannten Reaktionen nach den Gleichungen 101 und 102 verwendet. Wie sich in der Abbildung 5.5.2(b) deutlich zeigt, bildet sich auch bei den Chromatogrammen der Mischmodelllösungen mit steigender Temperatur ein tieferer „Graben“ an der Stelle der Citrat-Retention aus. Unter der Annahme, dass $[\text{AlCit}(\text{HOx})_2]^{2-}$ gebildet wird, lässt sich die ablaufende Reaktion nach Gleichung 103 beschreiben. Citronensäure ist klar als Reaktionspartner zu erkennen, da Oxalsäure eine kürzere Retentionszeit aufweist, die nicht unter dem „Graben“ im Chromatogramm, sondern in der Nähe des $[\text{AlCit}]$ -Signals liegt. Diskussionswürdig ist die Frage, ob eine Ligandenaustauschreaktion anstelle der Reaktion nach Gleichung 103 stattfindet und die Bildung von $[\text{AlCit}(\text{HOx})]^-$ erfolgt, allerdings wurde versucht, die dynamischen Chromatogramme mit einem möglichst einfachen kinetischen Modell zu beschreiben.



Das Simulationsskript wurde nach den oben beschriebenen Reaktionen angepasst und es konnten gute Übereinstimmungen erreicht werden. Die darüber erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten für die in den Mischmodelllösungen zusätzlich ablaufenden Reaktionen nach Gleichung 103 sind für die unterschiedlichen Trenntemperaturen in der Tabelle 5.5.2 eingetragen. Die gemessenen Chromatogramme im Vergleich zu den Simulationen der Modelllösungen Al:Ox:Cit 1:5:5 und 1:1:9 sind für ausgewählte Trenntemperaturen den Abbildungen 5.5.6(a)-(d) zu entnehmen.

Aus diesen Messdaten lassen sich EYRING-Plots erstellen, die in der Abbildung 5.5.7 aufgetragen sind und eine sehr gute Linearität aufweisen.

Ein sicherer Beweis dafür, dass es sich nicht um einen mehrkernigen Aluminiumkomplex handelt, kann nicht geführt werden. Versuche, Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus einer hoch konzentrierten Mutterlauge mit dem Al:Cit:Ox Verhältnis von 1:9:1 zu erhalten, die einen hohen Anteil am vermuteten Komplex $[\text{AlCit}(\text{HOx})_2]^{2-}$ aufweist, waren nicht erfolgreich.

Tabelle 5.5.2: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Bildungs- und Zerfallsreaktion von $[\text{AlCitOx}_2]^{4-}$ nach Gleichung 103 mit einem $53 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 Eluenten bei pH 4 für verschiedene Temperaturen.

Temperatur	Komplexzerfall $k_{-3 \text{ OBS}} / \text{s}^{-1}$	Komplexbildung $k_{3 \text{ OBS}} / \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$
2°C	$0,6 \cdot 10^{-2}$	22
6°C	$0,8 \cdot 10^{-2}$	27
10°C	$1,1 \cdot 10^{-2}$	40
15°C	$1,5 \cdot 10^{-2}$	50
20°C	$2,2 \cdot 10^{-2}$	70
25°C	$3,0 \cdot 10^{-2}$	100
30°C	$4,0 \cdot 10^{-2}$	140

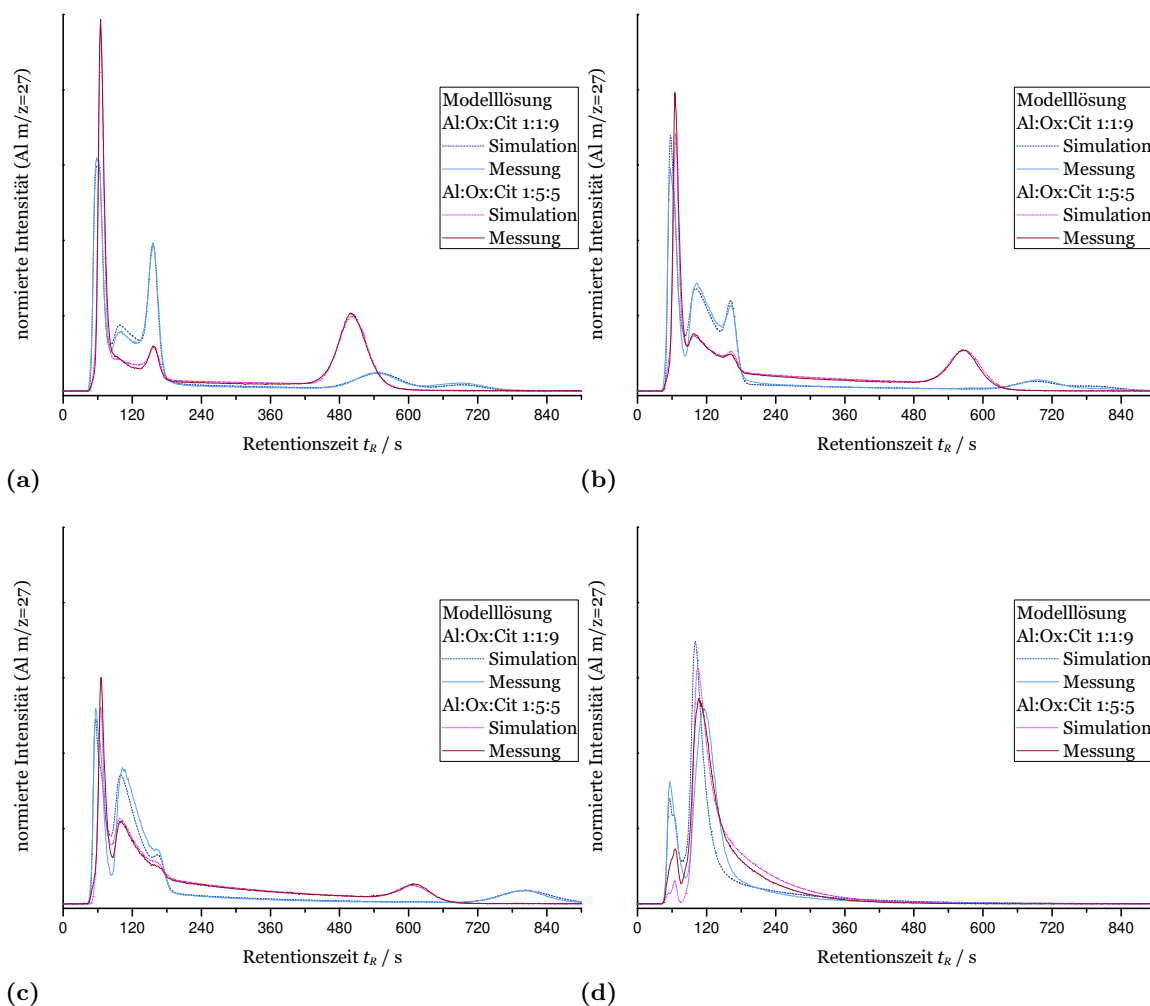


Abbildung 5.5.6: Vergleich von Simulation und Messung der Modelllösungen Al:Ox:Cit 1:1:9 und 1:5:5 bei Trenntemperaturen von (a) 2°C, (b) 10°C, (c) 15°C und (d) 30°C.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent: $53 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS m/z=27.

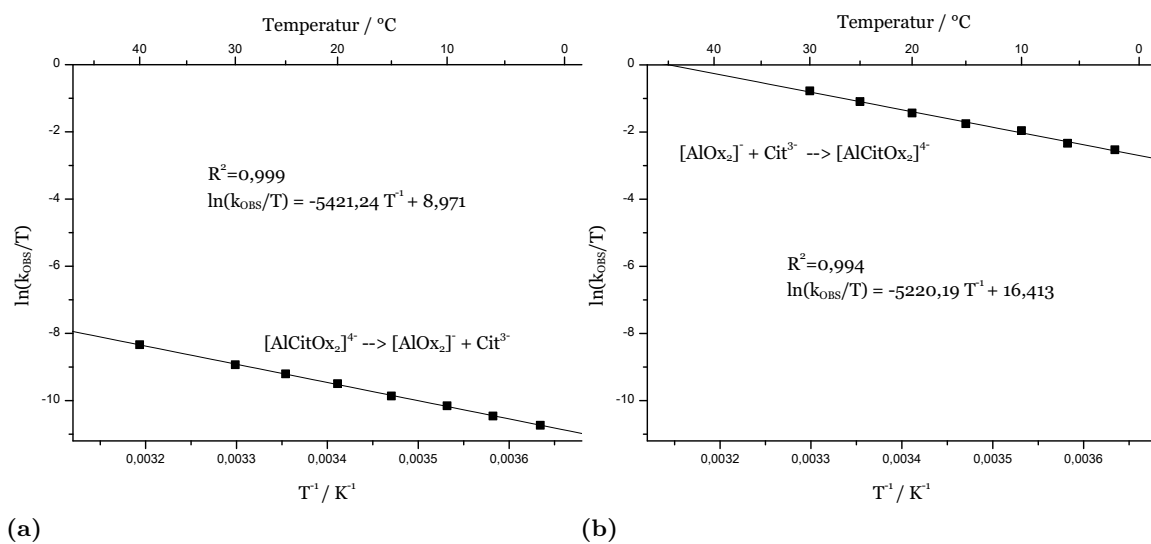


Abbildung 5.5.7: EYRING-Plot der aus den Simulationen bestimmten **(a)** Zerfallsreaktionsgeschwindigkeit des $[\text{AlCit}(\text{HOx})_2]^{2-}$ -Komplexes und **(b)** Bildungsreaktionsgeschwindigkeit bei einer Eluentkonzentration von $53 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent: $53 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

5.5.3 Variation der Injektionsvolumina

Durch Variation der Injektionsvolumina können bimolekulare Bildungsreaktionen im dynamischen Chromatogramm identifiziert werden. Bei einer bimolekularen Bildungsreaktion müsste eine Variation des Injektionsvolumens zu einer veränderten Signalintensität der Analytspezies im Chromatogramm führen (vgl. Abschnitt 4.3.2). Die normierten Chromatogramme, die für unterschiedliche Injektionsvolumina von 1-20 μL der Modelllösung Al:Ox:Cit (1:9:1) bei 30°C erhalten wurden, sind in der Abbildung 5.5.8 dargestellt.

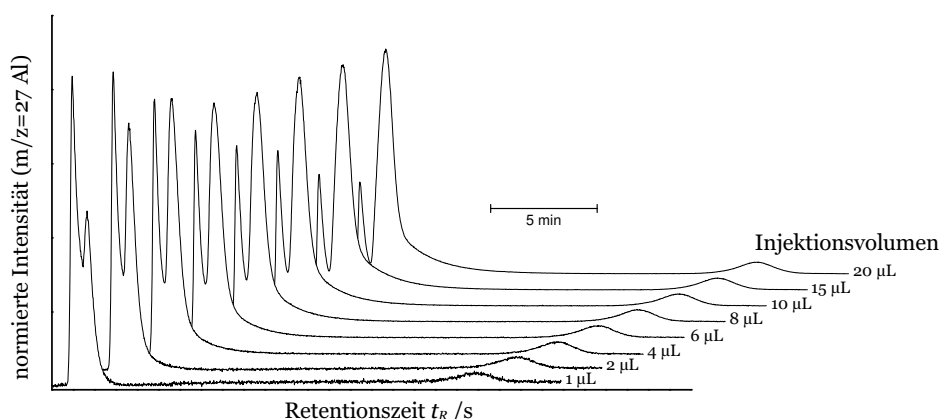


Abbildung 5.5.8: Variation des Injektionsvolumens (1-20 μL) bei der Messung der Modelllösung Al:Cit:Ox (1:9:1).

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Trenntemperatur 30°C; Flussrate 0,2 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent: 50 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Zum einen sinkt das Signal-zu-Rausch-Verhältnis für geringere Injektionsvolumina, da weniger Analyt auf die Trennsäule gegeben wird. Zum anderen ändern sich die Signalfächenverhältnisse der Komplexe, wie es für eine mögliche bimolekulare Reaktion aufgrund der längeren Überlappung der Reaktanten bei größeren Injektionsvolumina zu erwarten ist. Vermutlich ist die Komplexbildung nach Reaktionsgleichung 103 Hauptursache für die veränderten Signalfächen, da der „Graben“ im Chromatogramm an der Stelle der Retention von Citronensäure mit steigendem Injektionsvolumen intensiver wird. Als weitere Reaktion muss auch die Bildung von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ nach Gleichung 101 in Betracht gezogen werden, die jedoch aufgrund der etwas geringeren Reaktionsgeschwindigkeit als Nebenreaktion angesehen werden kann.

5.6 Bestimmte Spezieszusammensetzung der Modelllösungen

Die aus den angepassten Simulationen erhaltenen Spezieszusammensetzungen der untersuchten Modelllösungen sind in der Abbildung 5.6.1 graphisch dargestellt.

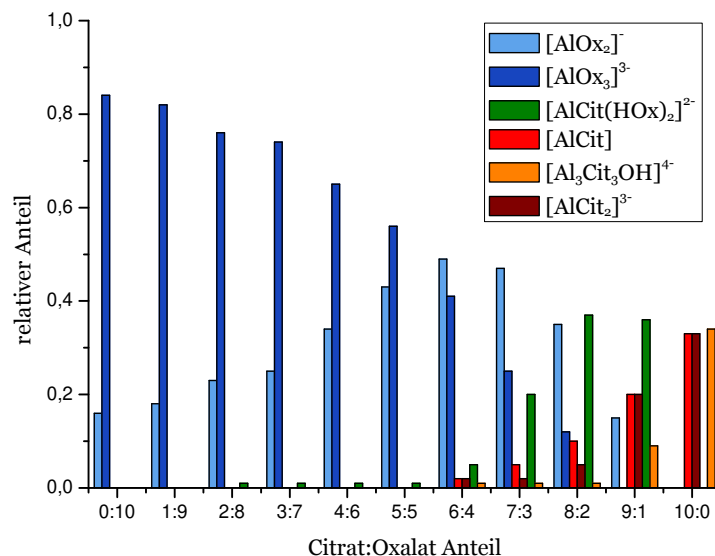


Abbildung 5.6.1: Bestimmte Spezieszusammensetzung der Aluminium-Oxalat-Citrat-Modelllösungen über die Anionenaustauschchromatographie (vgl. Tabelle 7.6.6).

Es ist abzuleiten, dass die Aluminiumkomplexe mit Oxalsäure im Vergleich zu den Citratkomplexen deutlich stabiler sind, wie dies auch durch die Komplexbildungskonstanten zu erwarten ist. Das zeigt sich deutlich bei der Modelllösung mit äquimolaren Anteilen an Citronensäure und Oxalsäure (Al:Cit:Ox 1:5:5), in der fast ausschließlich Komplexe des Aluminiums mit Oxalsäure enthalten sind. Erst bei hohen Citronensäurekonzentrationen komplexieren nennenswerte Anteile der Citronensäure an Aluminium. Zur Ermittlung der unbekannten Komplexbildungskonstanten des Komplexes $[\text{AlCit}(\text{HOx})_2]^{2-}$ reichen jedoch die untersuchten Modelllösungen nicht aus und es müssten weitere Spezieszusammensetzungen der Modelllösungen bestimmt werden, sodass Aussagen über die Komplexanteile im chemischen Gleichgewicht für unterschiedliche Matrix pH-Werte ermöglicht werden.

5.6.1 Abhängigkeit der Reaktion vom pH-Wert

Da schon für die Reaktionen der Modelllösungen mit Aluminium und Citrat sowie Aluminium und Oxalat eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei verändertem Eluent-pH-Wert aufgezeigt werden konnte, ist anzunehmen, dass auch die Bildungs- und Zerfallsreaktion des heteroleptischen Komplexes $[\text{AlCitOx}]^{2-}$ eine pH-Abhängigkeit aufweist. Ausgehend von den bereits bekannten Reaktionsgeschwindigkeiten und Retentionszeiten der Komplexe des Aluminium-Oxalat- und Aluminium-Citrat-Modellsystems wurden auch die dynamischen Chromatogramme der Modelllösung Al:Ox:Cit 1:1:9 angepasst. Für die Eluent-pH-Werte 3, 4 und 5 sind die erhaltenen Chromatogramme in der Abbildung 5.6.2 mit den entsprechenden Simulationen dargestellt. Für den Eluent-pH-Wert von 2,5 sind die Komplexzerfallsreaktionen so schnell, dass nur ein Signal nahe der Totzeit und ein Signal für den Komplex $[\text{Al}_3\text{Cit}_3\text{OH}]^{4-}$ detektiert werden können. Eine Simulation ist nur mit hoher Ungenauigkeit in Bezug auf die kinetischen Parameter möglich, da nur ein geringer Unterschied der Retentionszeit die beobachtete „Reaktionswanne“ prägt, sodass nur eine Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen konnte. Die bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktion nach Gleichung 103 sind in der Tabelle 5.6.1 aufgelistet.

Für die Bildungsreaktion (k_3) lässt sich ein Trend hin zu langsameren Reaktionsgeschwindigkeiten bei niedrigeren pH-Werten feststellen. Die Zerfallsgeschwindigkeit (k_{-3}) dagegen zeigt eine Steigerung der Reaktionsrate mit sinkendem pH-Wert. Somit ist ein ähnliches Verhalten gegeben, wie dies auch schon für die Komplexbildung und den Komplexzerfall nach Gleichung 101 und 102 der Aluminium-Citrat- und Oxalat-Komplexe beobachtet werden konnte.

Tabelle 5.6.1: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Bildungs- und Zerfallsreaktion von $[\text{AlCitOx}_2]^{4-}$ nach Gleichung 103 bei einem $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ Eluenten mit unterschiedlichen pH-Werten sowie einer Trenntemperatur von 2°C (vgl. Simulationen in Abbildung 5.6.2).

pH-Wert	Komplexzerfall $k_{-3 \text{ OBS}} / \text{s}^{-1}$	Komplexbildung $k_3 \text{ OBS} / \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$
2,5	$\geq 0,1$	—
3,5	$1,5 \cdot 10^{-2}$	5
4,0	$0,6 \cdot 10^{-2}$	15
5,0	$0,2 \cdot 10^{-2}$	15

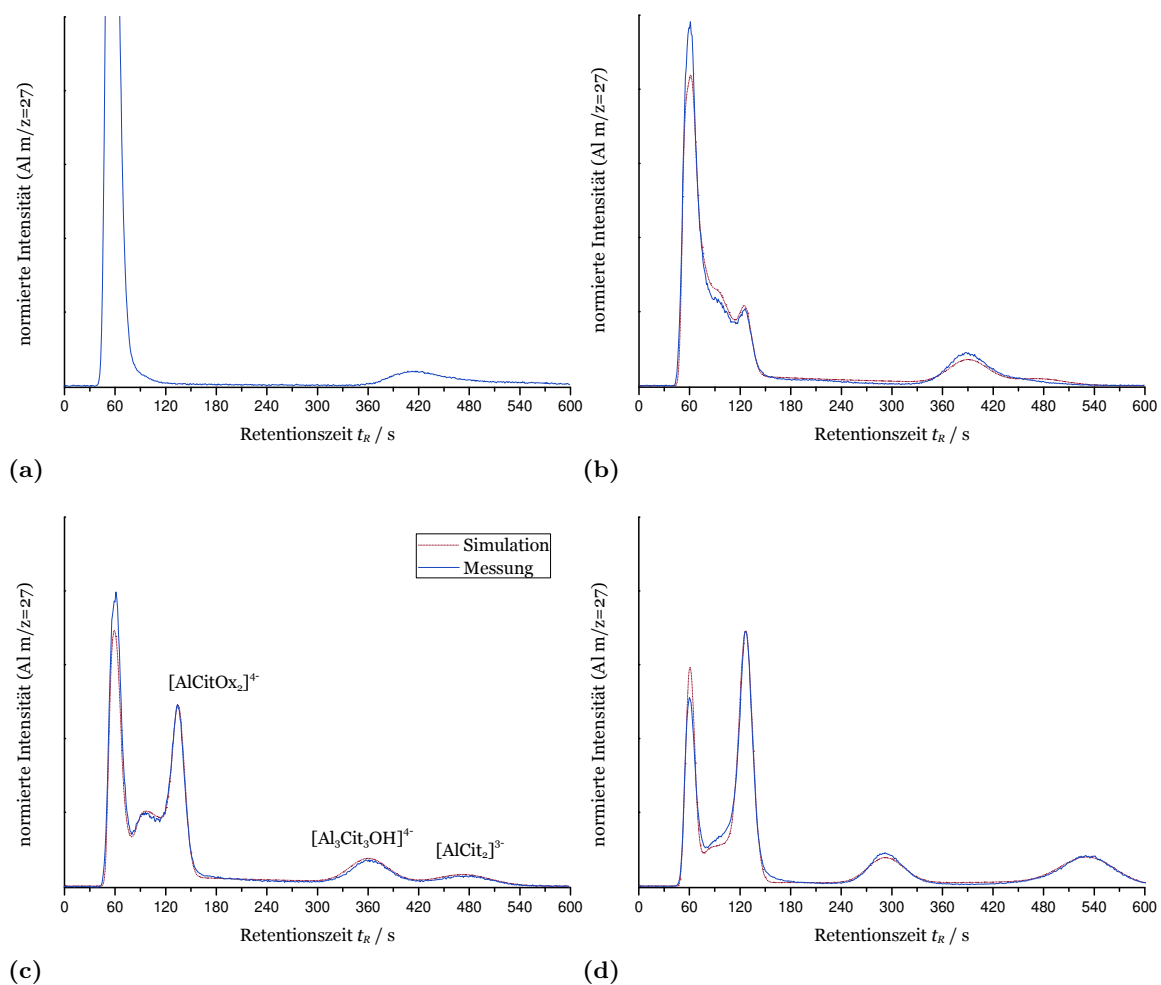


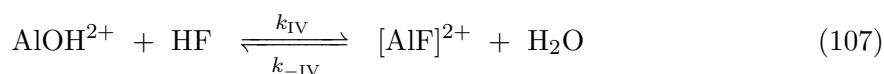
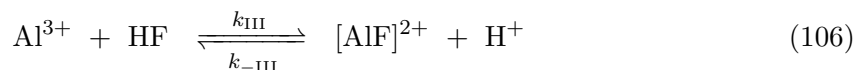
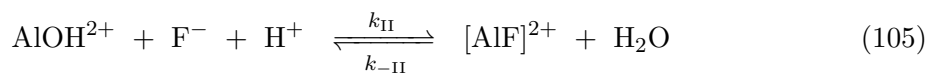
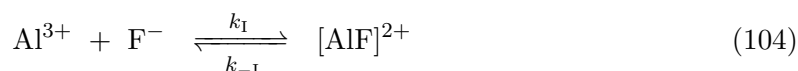
Abbildung 5.6.2: Simulierte und gemessene Chromatogramme der Modelllösung Al:Ox:Cit 1:1:9 bei einer Trenntemperatur von 2°C und einem Eluent-pH-Wert von (a) 2,5, (b) 3,5, (c) 4,0 und (d) 5,0 und einer Eluentkonzentration von $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$.

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent: $60 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$; Detektor ICP-MS m/z=27.

5.7 Modellsystem Aluminium-Fluorid

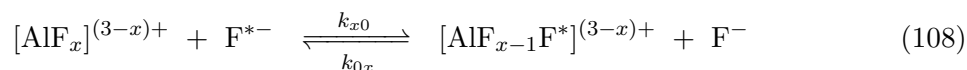
Aluminium und Fluor bilden eine vergleichsweise starke Bindung aus, welche sich über das HSAB-Prinzip erklären lässt, da beide Ionen klein und wenig polarisierbar sind. Die Bindungsenergie der σ -Bindung zwischen Aluminium und Fluor beträgt 675 kJ mol^{-1} .^[262] Diese starke Verbindung kann ausgenutzt werden, um die Fluorid-Konzentration einer Probe zu bestimmen. Dabei wird die Probe mit einem Überschuss an Aluminium versetzt und der entstandene Aluminiumkomplex nach einer chromatographischen Auftrennung mit dem ICP-MS detektiert.^[263, 264] Ebenso kann dieses Verfahren auch umgekehrt eingesetzt werden, um über die Messung des verbleibenden ungebundenen Fluorids eine Konzentrationsbestimmung von Aluminium in einer Probe mit einer fluoridselektiven Elektrode durchzuführen.^[265] Bei diesem quantitativen Verfahren ist es wichtig, neben dem Wissen um die eindeutige Stöchiometrie der ablaufenden Reaktionen auch den kinetischen Aspekt der Komplexbildung zu beachten.^[263] Für die Bestimmung von Aluminium-Fluoridkomplexen kann die Kationenaustauschchromatographie verwendet werden.^[248, 266] Dabei ist jedoch zu beachten, dass eine Instabilität der Aluminium-Fluorid-Komplexe bei hohen Temperaturen besteht, die zu dynamischen Chromatogrammen führt.^[240, 267] Bei der Auswertung solcher Chromatogramme gibt es das Problem einer starken Auftrennung der unterschiedlich geladenen Komplexe (Al^{3+} , $[\text{AlF}]^{2+}$, $[\text{AlF}_2]^+$). Aus diesem Grund wird häufig mit einer Gradienten-Elution gearbeitet. Dies ist aber für die Auswertung von dynamischen Chromatogrammen problematisch, da ein stabiles Untergrundsignal sowie ein linearer Zusammenhang zwischen Messgröße und Aluminiumkonzentration bzw. Fluoridkonzentration benötigt wird.

Unterschiedliche Stabilitäten für die verschiedenen Aluminiumkomplexe (edta, Citronensäure und Fluorid-Liganden) konnten potentiometrisch untersucht werden.^[268] Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten wurden mittels NMR-Spektroskopie und mit Hilfe von fluoridselektiven Elektroden durchgeführt. Dabei wurden die vier Reaktionspfade (Gleichungen 104 bis 107) für die Bildung von $[\text{AlF}]^{2+}$ ermittelt.^[269–273] Die Bildungsreaktionsgeschwindigkeiten konnten mit $k_{\text{I}} = 32,6 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$, $k_{\text{II}} = 3610 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$, $k_{\text{III}} = 1,4 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$ und $k_{\text{IV}} = 1100 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$ für eine Reaktionstemperatur von 25°C bestimmt werden.



Weiterführende kinetische Untersuchungen mittels dynamischer ^{19}F -NMR-Spektroskopie wurden von BODOR durchgeführt.^[274] Dabei wurde festgestellt, dass die Ligandselbstaustauschpro-

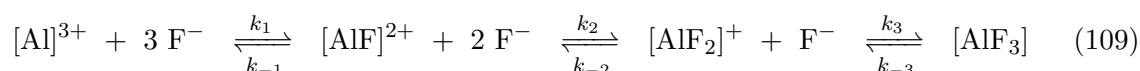
zesse nach der allgemeinen Gleichung 108, über einen postulierten assoziativen Mechanismus, viel schneller ablaufen im Vergleich zu den Komplexbildungs- bzw. Komplexzerfallsreaktionen ($k_{01} \leq 1 \cdot 10^4 \frac{L}{mol \cdot s}$, $k_{02} = 1,8 \cdot 10^6 \frac{L}{mol \cdot s}$, $k_{03} = 3,9 \cdot 10^6 \frac{L}{mol \cdot s}$). Aus diesem Grund sind diese langsameren Reaktionsraten nicht mit Methoden der NMR-Spektroskopie zu beobachten.



Bei der Anwendung der dynamischen Chromatographie sollte sich diese Limitierung nicht stellen, da ein Selbst austausch der Liganden nach Gleichung 108 zu keiner Änderung der Affinität des Komplexes zur stationären Phase führt. Zudem wird durch eine ausreichende Trennung von Ligand und Aluminiumkomplex die Reaktion unterbunden.

Aluminium-Fluorid-Komplexe werden bei der Positronen-Emissions-Tomographie (PET) zur Einbringung des Nuklids ^{18}F als Markierungsreagenz^[21] sowie für die Isotopenmarkierung in Proteinen eingesetzt.^[20] Ebenfalls wird der Komplex $[AlF_4]^-$ für die Aktivierung von Proteinen genutzt.^[275] Durch diese Anwendungen besteht ein großes Interesse an einer Methode zur Bestimmung der Spezieszusammensetzung und zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten der Komplexkinetik, da für die jeweiligen Methoden die Labilität der Aluminiumkomplexe bedeutend ist.

Unter Vernachlässigung der protonierten bzw. deprotonierten Reaktanten kann vereinfacht das folgende Reaktionsschema 109 als möglicher Reaktionspfad in dynamischen Chromatogrammen der Aluminium-Fluorid-Spezies angenommen werden. Die Komplexe *cis*- $[AlF_2]^+$ und *trans*- $[AlF_2]^+$ sowie *fac*- $[AlF_3]$ und *mer*- $[AlF_3]$ können dabei zusammengefasst werden, da von einer schnellen Umwandlungsreaktion ausgegangen werden kann, die sich nicht mit der Chromatographie auflösen lässt.^[156]



5.7.1 Theoretische Spezieszusammensetzung des Modellsystems

Zur Untersuchung des Al-F-Komplexsystems hinsichtlich der beobachtbaren Komplexbildungs- und Zerfallsreaktionen während der Trennung sind einige Einschränkungen durch die Chromatographie gegeben. Aus diesem Grund müssen die Modelllösungen und Trennparameter mit Bedacht gewählt werden. Es muss bei der Verwendung eines Kationenaustauschers, der sich aufgrund der positiven Ladung der erwarteten Komplexe anbietet, darauf geachtet werden, dass alle Komponenten der Probe vollständig von der Trennsäule eluiert sind, bis eine zweite Messung gestartet werden kann. Da bei vielen Kationenaustauschern die Elektroselektivität der dominierende Trennmechanismus ist, werden höher geladene Spezies deutlich stärker retardiert als Komponenten mit niedriger effektiver Ladung. Üblicherweise wird in der Chromatographie einem solchen Verhalten mit einer Gradientenelution entgegnet. Da es bei der dynamischen Chromatographie jedoch wichtig ist, eine konstante Basislinie zu gewährleisten

und die Signalintensitäten zu jedem Zeitpunkt im Chromatogramm eine Aussage zur relativen Konzentration der Spezies zulassen müssen, ist diese Möglichkeit, die Messzeiten kurz zu halten, nicht umsetzbar.

Aus diesem Grund müssen die Speziesverteilungen in der Modelllösung mit Bedacht gewählt werden, welche durch den pH-Wert und das Al-zu-F-Verhältnis einfach zu beeinflussen sind. Dadurch kann erreicht werden, dass eine Modelllösung möglichst wenige stark unterschiedlich geladene Komplexe enthält. Die aus thermodynamischen Berechnungen mit VISUAL MINTEQ erhaltenen Spezieszusammensetzungen sind in der Tabelle 5.7.1 aufgeführt.^[257] Durch die Festsetzung des Fluoridanteils zu Aluminium lässt sich steuern, welche Komplexe in Lösungen als Hauptkomponenten vorliegen. Für hohe Fluoridanteile gilt, dass bei niedrigerem pH-Wert aufgrund der Ausbildung von HF weniger Liganden an das Zentralatom Aluminium binden.

Tabelle 5.7.1: Thermodynamisch berechnete Speziesverteilung des Al-F-Modellsystems für 25°C bei unterschiedlichen Aluminium-zu-Fluorid-Verhältnissen und verschiedenen pH-Werten.

pH	Konzentration / $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$		Anteil /%				
	Al	F ⁻	Al ³⁺	[AlF] ²⁺	[AlF ₂] ⁺	[AlF ₃]	[AlF ₄] ⁻
4,0	0,37	0,185	52,0 [‡]	46,1	1,9	–	–
4,0	0,37	0,37	15,4 [‡]	69,5	15,0	0,1	–
4,0	0,37	0,74	0,1	15,0	73,8	11,0	0,1
4,0	0,37	1,85	–	–	10,3	68,7	21,0
2,0	0,37	0,185	52,2 [‡]	46,0	1,8	–	–
2,0	0,37	0,37	16,0	70,4	13,5	0,1	–
2,0	0,37	0,74	0,6	29,4	65,6	4,4	–
2,0	0,37	1,85	–	2,6	57,4	38,8	1,2

[‡] $\sum \text{Al}^{3+}, [\text{AlOH}]^{2+}, [\text{Al}(\text{OH}_2)]^{+}$

C. WINTER konnte bereits Zerfallsreaktionen von [AlF₂]⁺ und [AlF]²⁺ bei einer kationen-austauschchromatographischen Gradientenelution beobachten.^[240] Bei einer isokratischen Elution sollte jedoch aufgrund der hohen Retentionszeit eine ideale Modelllösung möglichst kein Al³⁺ enthalten und ebenso möglichst wenig des Komplexes [AlF₃] beinhalten, für den keine Retention auf dem Kationenaustauscher erwartet werden kann. Die Hauptkomponenten der Modelllösungen sollten idealerweise nur die Komplexe [AlF]²⁺ und [AlF₂]⁺ darstellen. Für diese Komponenten kann die Eluentkonzentration zu einer bestmöglichen Trennung hin optimiert werden und es wird eine beobachtbare Zerfallsreaktion des Komplexes [AlF₂]⁺ während der Trennung erwartet.

5.7.2 Bestimmung der beobachteten Reaktionen während der kationenaustauschchromatographischen Trennung

Für die Untersuchungen der positiv geladenen Al-F-Komplexe wurde die kommerzielle Trennsäule HAMILTON PRP-X200 gewählt.

Die verwendeten Modelllösungen für die kinetischen Untersuchungen wurden mit ausreichend Fluorid versetzt, sodass nach theoretischen Berechnungen mit VISUAL-MINTEQ^[229] kein ungebundenes Aluminium vorliegt, welches eine sehr hohe Affinität zur stationären Phase aufweist. Die theoretischen Betrachtungen der Zusammensetzung möglicher Modellsysteme wurde im vorangegangenen Abschnitt 5.7.1 dargelegt. Die theoretische Zusammensetzung der verwendeten Modelllösungen ist in der Tabelle 5.7.2 aufgelistet.

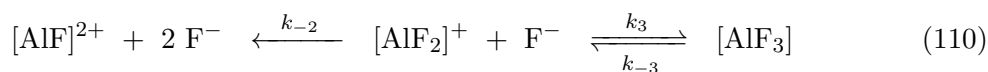
Tabelle 5.7.2: Vergleich der gemessenen Spezieszusammensetzung mit der thermodynamischen Berechnung der Modelllösungen des Al-F-Komplexsystems bei einer kationenaustauschchromatographischen Trennung mit einem Eluent-pH-Wert von 4 (vgl. Tabelle 7.6.7).

Modelllösung	prozentualer Anteil					
	Messung			Berechnung		
	$[\text{AlF}]^{2+}$	$[\text{AlF}_2]^+$	$[\text{AlF}_3]/[\text{AlF}_4]^-$	$[\text{AlF}]^{2+}$	$[\text{AlF}_2]^+$	$[\text{AlF}_3]/[\text{AlF}_4]^-$
1:2,0	13,0	77,0	10,0	14,9	71,5	13,6
1:2,5	6,0	70,0	24,0	8,5	69,0	22,5
1:2,6	4,5	67,0	28,5	3,3	56,7	40,0
1:3,0	2,0	54,0	44,0	1,4	42,9	55,7
1:3,5	1,5	42,5	56,0	0,6	29,7	69,7
1:4,0	1,0	31,0	68,0	0,3	21,3	78,4

Die Chromatogramme, die für die Modelllösung Al:F 1:2,6 bei unterschiedlichen Trenntemperaturen erhalten werden konnten, sind der Abbildung 5.7.1 zu entnehmen. Allgemein gilt für das untersuchte chromatographische System, dass die Zeit für den Zerfall von $[\text{AlF}_2]^+$ sehr gering ist, da dieser Komplex nur eine geringe Retentionszeit aufweist. Das Zerfallsprodukt dagegen, der Komplex $[\text{AlF}]^{2+}$, zeigt eine vergleichsweise hohe Retentionszeit, wodurch die „Wannenform“ im Chromatogramm in Relation zu dem schmalen Peak des Komplexes $[\text{AlF}_2]^+$ nur sehr schwach ausgeprägt ist. Die sensitive Detektion mit dem ICP-MS ermöglicht trotzdem die Messung und Auswertung der „Reaktionswanne“. Der Zerfallsprozess lässt sich zusätzlich gut an der Verringerung der Signalintensität von $[\text{AlF}_2]^+$ mit steigender Temperatur erkennen. In gleicher Weise lässt sich mit steigender Trenntemperatur eine Verringerung der Signalfläche des Komplexes $[\text{AlF}_3]$ beobachten, sodass auch für diesen Komplex ein Komplexzerfall beobachtet werden kann.

Für niedrige Trenntemperaturen kleiner als 30°C können die Chromatogramme mit dem Simulationsprogramm unter Berücksichtigung der stattfindenden Reaktionen nach Gleichung 110 sehr gut beschrieben werden. Dabei ist es wichtig, eine bimolekulare Bildungsreaktion von $[\text{AlF}_3]$ zu berücksichtigen, da andernfalls die ermittelten kinetischen Zerfallskonstanten keine Gerade im EYRING-Plot sondern einen gebogenen Verlauf zeigen. Die Retentionszeit von Fluo-

rid wird für die Simulation auf die Totzeit der Trennsäule gesetzt, weil keine Wechselwirkung mit der stationären Phase zu erwarten ist.



Für Temperatur von 40°C und höher können mit dem verwendeten kinetischen Modell jedoch keine guten Anpassungen an die gemessenen Chromatogramme mehr erreicht werden. Vermutlich findet ab dieser Temperatur eine zusätzliche Reaktion des $[\text{AlF}]^{2+}$ -Komplexes statt, die zu einem Produkt mit geringerer Retentionszeit führt, wodurch sich die nach oben gewölbte „Wanne“ erklären ließe, die auf eine unimolekulare Umwandlungsreaktion während der Trennung hinweist, wie es theoretisch im Abschnitt 5.1.2 beschrieben wurde. Eine bimolekulare Rückreaktion von $[\text{AlF}]^{2+}$ mit Fluorid (k_2 Gleichung 110) kann indessen ausgeschlossen werden, da die Reaktionspartner durch die stark unterschiedlichen Retentionszeiten zu schnell voneinander getrennt werden, wie Simulationen dazu bestätigten.

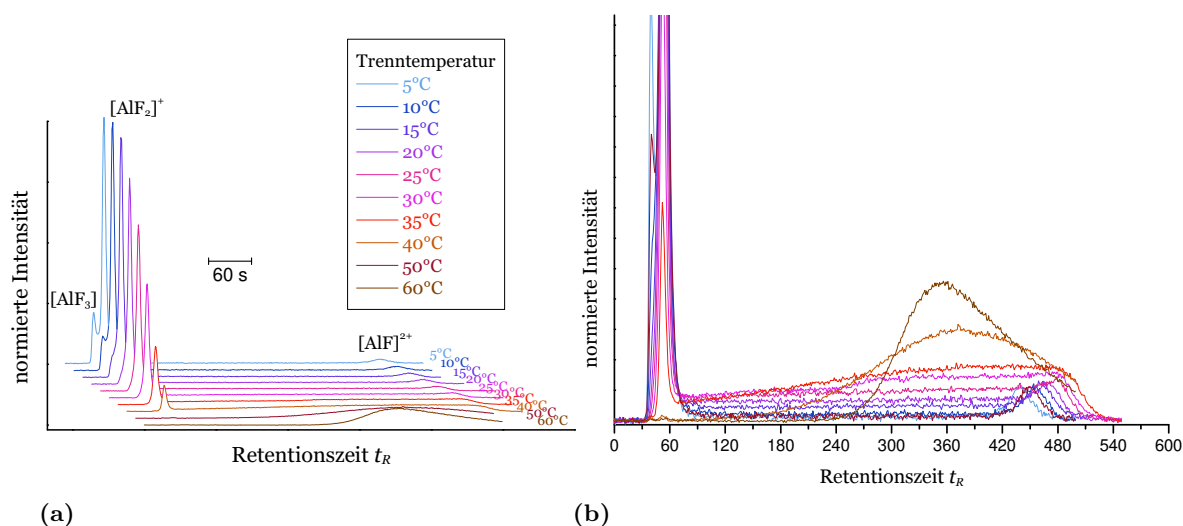


Abbildung 5.7.1: Messung der Al-F-Modelllösungen Al:F 1:2,6 (vgl. Tabelle 7.6.8) bei verschiedenen Trenntemperaturen auf der Kationentrennsäule bei einem Eluent-pH-Wert von 4 (links) und Vergrößerung der „Wanne“ (rechts).

Messparameter: Trennsäule HAMILTON PRP-X200 2,1x150 mm; Eluent 35 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HNO_3 pH 4,0; Flussrate: 0,2 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: 10 μL Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Die bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilreaktionen nach Gleichung 110 sind der Tabelle 5.7.3 zu entnehmen.

Als Beispiel für die Anpassungen zeigt die Abbildung 5.7.2 zwei Chromatogramme für eine Trenntemperatur von 20°C mit guter Übereinstimmung zur Simulation sowie einer Trenntemperatur von 40°C, bei der schon eine leichte Wölbung der „Wannenform“ zu erkennen ist und die Anpassung der Simulation nur zu einer schlechten Übereinstimmung mit den Messwerten führt.

Aus den Chromatogrammen bei einer Trenntemperatur von 5°C, die in Abbildung 5.7.3 dargestellt sind, kann mit Hilfe des Simulationsskriptes die Spezieszusammensetzung der Mo-

Tabelle 5.7.3: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Zerfallsreaktionen (k_{-3} und k_{-2}) von $[\text{AlF}_3]$ und $[\text{AlF}_2]^-$ sowie die Bildungsreaktion k_3 für verschiedene Temperaturen nach Gleichung 111 bei einem pH-Wert von 4,0 auf der Kationentrennsäule (vgl. Abbildung 5.7.1).

Temperatur	k_{-3} / s^{-1}	$k_3 / \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$	k_{-2} / s^{-1}
5°C	0,035	85	$1,5 \cdot 10^{-3}$
10°C	0,051	120	$2,4 \cdot 10^{-3}$
15°C	0,079	150	$4,0 \cdot 10^{-3}$
20°C	0,105	200	$7,0 \cdot 10^{-3}$
25°C	0,145	250	$11,0 \cdot 10^{-3}$
30°C	0,200	300	$19,0 \cdot 10^{-3}$
>30°C	–	–	–

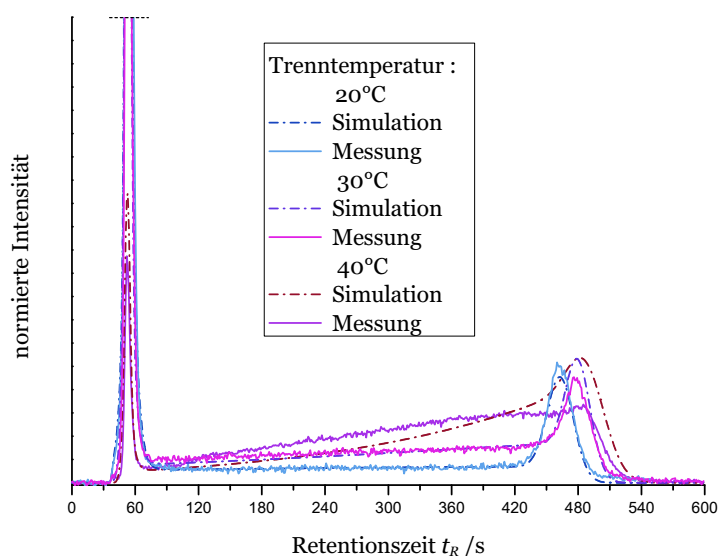


Abbildung 5.7.2: Messung der Al-F-Modelllösungen Al:F 1:2 (vgl. Tabelle 7.6.8) bei einer Trenntemperatur von 20, 30 und 40°C.

Messparameter: Trennsäule HAMILTON PRP-X200 2,1x150 mm; Eluent $35 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HNO_3 pH 4,0; Flussrate: $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: 10 μL Detektor ICP-MS $m/z=27$.

dehlösungen bestimmt werden. Die ermittelten Werte sind in der Tabelle 5.7.2 den theoretisch ermittelten Größen gegenübergestellt. Dabei fällt auf, dass für niedrige Fluoridkonzentrationen eine sehr gute Übereinstimmung gegeben ist, wogegen für größere Fluoridkonzentrationen mehr Komplexe mit größerem Fluoridanteil durch die thermodynamischen Berechnungen vorhergesagt werden. Vermutlich kann dies auch damit begründet werden, dass das der Simulation zugrunde liegende kinetische Modell fehlerhaft bzw. nicht vollständig erfasst ist, wofür auch die schlechten Anpassungen bei höheren Trenntemperaturen sprechen.

Eine mögliche Bildung von Aluminiumhydroxid bei einem pH-Wert von 4 könnte bei höheren Temperaturen zu der beobachteten „Wannenform“ führen. Zur Prüfung dieser These wurden auch Chromatogramme bei einem niedrigeren pH-Wert des Eluenten (pH 2) aufgenommen. Dabei zeigt sich, dass die Zerfallsreaktion von $[\text{AlF}_3]$ deutlich schneller abläuft, sodass eine

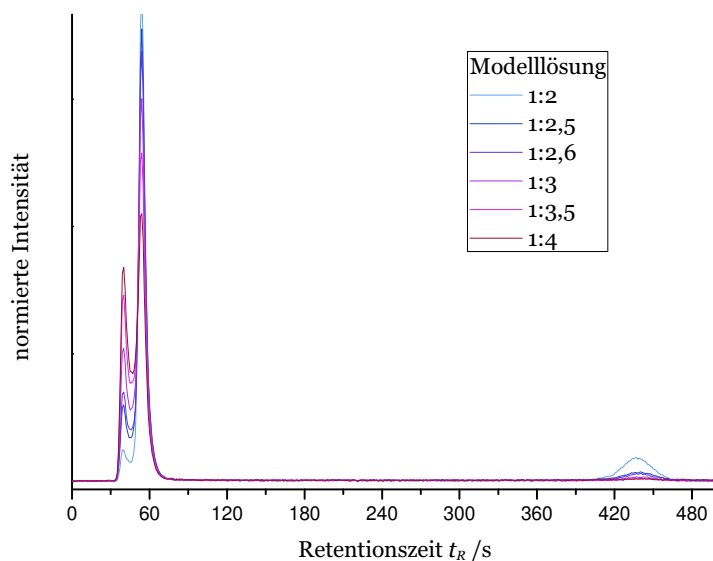


Abbildung 5.7.3: Messung der verschiedenen Al-F-Modelllösungen (vgl. Tabelle 7.6.8) bei einer Trenntemperatur von 5°C auf der Kationentrennsäule bei einem Eluent-pH-Wert von 4.

Messparameter: Trennsäule HAMILTON PRP-X200 2,1x150 mm; Eluent 35 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HNO₃ pH 4,0; Flussrate: 0,2 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Trenntemperatur: 5°C; Injektionsvolumen: 10 μL Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit bei diesem pH-Wert mittels dynamischer Chromatographie nicht möglich ist. Ebenfalls läuft die Zerfallsreaktion von $[\text{AlF}_2]^+$ im Vergleich mit der Geschwindigkeit bei einem Eluent-pH-Wert von 4 deutlich schneller ab. In der Abbildung 5.7.4 sind die Chromatogramme der verschiedenen Modelllösungen bei einem Eluent-pH-Wert von 2 und einer Trenntemperatur von 10°C gezeigt. Deutlich sichtbar ist die „Reaktionswanne“ zwischen den Signalen, die aufgrund des Zerfalls von $[\text{AlF}_2]^+$ nach Gleichung 110 auftritt. Bei höheren Trenntemperaturen können jedoch mit dem kinetischen Modell (vgl. Gleichung 110) ähnlich zu der Messungen bei einem pH-Wert von 4 keine guten Anpassungen der Simulation an die gemessenen Chromatogramme erreicht werden. Daraus kann abgeleitet werden, dass eine Bildung von Aluminiumhydroxid nicht der Grund für die schlechten Übereinstimmungen von Simulation und Messung darstellt, sondern ein anderer unbekannter Effekt dafür verantwortlich sein muss.

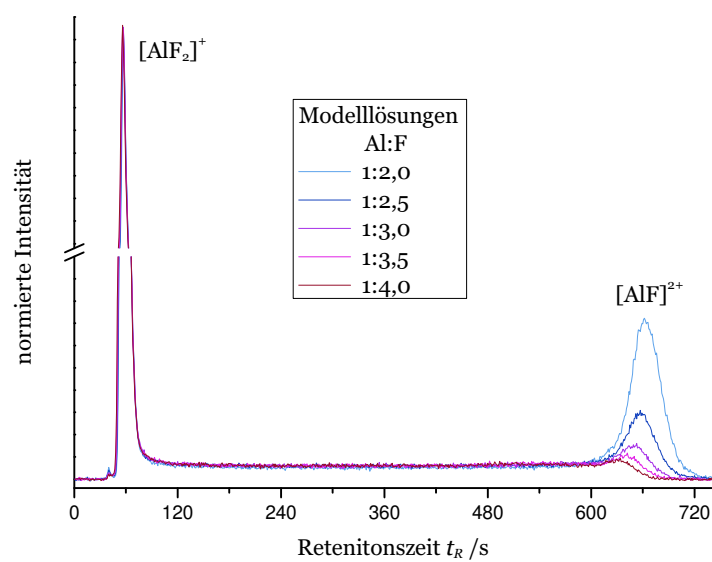


Abbildung 5.7.4: Messung der verschiedenen Al-F-Modelllösungen (vgl. Tabelle 7.6.8) bei einer Trenntemperatur von 10°C und einem Eluent-pH-Wert von 2.

Messparameter: Trennsäule HAMILTON PRP-X200 2,1x150 mm; Eluent 35 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HNO_3 pH 2,0; Flussrate: 0,2 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$;
Injektionsvolumen: 10 μL Detektor ICP-MS $m/z=27$.

5.7.3 Bestimmung der beobachteten Reaktionen während der zwitterionenchromatographischen Trennung (ZIC)

Das Problem für die Untersuchung der verschiedenen Aluminium-Fluorid-Komplexe mittels Kationenaustauschchromatographie liegt im großen Retentionszeitunterschied der einzelnen Komplexe $[\text{Al}]^{3+}$, $[\text{AlF}]^{2+}$, $[\text{AlF}_2]^+$ sowie $[\text{AlF}_3]^{\pm 0}$ aufgrund der unterschiedlichen Ladung. Es ist mit einer isokratischen Elution nicht möglich, die Komplexe $[\text{AlF}]^{2+}$ und $[\text{AlF}_2]^+$ ausreichend voneinander zu trennen, ohne zu große Retentionszeiten für $[\text{Al}]^{3+}$ zu generieren, wodurch die Messzeit stark erhöht und die Auswertbarkeit der Chromatogramme verschlechtert wird.

Abhilfe schafft die Verwendung einer anderen stationären Phase mit Zwitterionen (Sulfobetainderivaten) als funktionelle Gruppen (ZIC).^[276] Der Retentionsmechanismus solcher stationärer Phasen ist noch nicht im Detail geklärt. Bekannt ist, dass der Eluent im Gegensatz zur Ionenaustauschchromatographie nur einen geringen Einfluss auf die Retentionszeit zeigt.^[277] Außerdem sind Trennungen von unterschiedlich geladenen Ionen möglich, wobei besonders für mehrfach geladene Ionen keine extrem hohen Retentionszeiten zu erwarten sind.

Diese Trenneigenschaften sollten das Trennproblem der unterschiedlichen Aluminium-Fluorid-Komplexe lösen und damit für die dynamische Chromatographie eine breitere Palette an Modelllösungen mit unterschiedlichen Anteilen an $[\text{Al}]^{3+}$, $[\text{AlF}]^{2+}$, $[\text{AlF}_2]^+$ und $[\text{AlF}_3]$ ermöglichen. Dazu wurden die Modelllösungen mit einer Aluminiumkonzentration von $0,37 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ ($10 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$), Stoffmengenanteilen von Fluorid von 0,5 bis 10 und einem pH-Wert von 2 ausgewählt. Die berechneten Speziesverteilungen der Modelllösungen sind in der Tabelle 5.7.6 (Seite 238) eingetragen.

Die Chromatogramme, die auf der zwitterionischen Phase mit einem $35 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HNO_3 Eluenten mit einem pH-Wert von 1,5 und einer Trenntemperatur von 10°C erhalten werden konnten, sind in der Abbildung 5.7.5 dargestellt. Die Zuordnung der Aluminiumkomplexe im Chromatogramm konnte aufgrund der unterschiedlichen Anteile der Komplexe in den verschiedenen Modelllösungen vorgenommen werden. Es zeigt sich, dass mit höherer positiver Ladung eine höhere Retention erfolgt. Aus den Chromatogrammen ist ersichtlich, dass bei der Trenntemperatur von 10°C eine kleine „Reaktionswanne“ zwischen den Komponenten $[\text{AlF}_2]^+$ und $[\text{AlF}]^{2+}$ auftritt, woraus sich auf eine Zerfallsreaktion von $[\text{AlF}_2]^+$ schließen lässt. Es ist jedoch keine „Reaktionswanne“ im Chromatogramm zwischen dem Signal für $[\text{AlF}]^{2+}$ und Al^{3+} zu erkennen, woraus auf eine Stabilität des $[\text{AlF}]^{2+}$ -Komplexes innerhalb der Trennzeit von rund 2 Minuten geschlossen werden kann.

Um die reaktiven Komponenten in diesem Modellsystem bei dem gewählten Eluenten erkennen zu können, wurde die Trenntemperatur von 10 bis 60°C variiert. Die gemessenen Chromatogramme der Modelllösung Al:F 1:1 und 1:5 sind in der Abbildung 5.7.6 exemplarisch dargestellt.

Die Modelllösung Al:F 1:1 (Abbildung 5.7.6 (a)) enthält einen großen theoretischen Anteil an $[\text{AlF}]^{2+}$, wodurch im Falle eines Zerfalls des $[\text{AlF}]^{2+}$ -Komplexes während der Trennung eine „Reaktionswanne“ zum Peak von Al^{3+} beobachtet werden müsste. Eine solche „Wanne“ ist bis

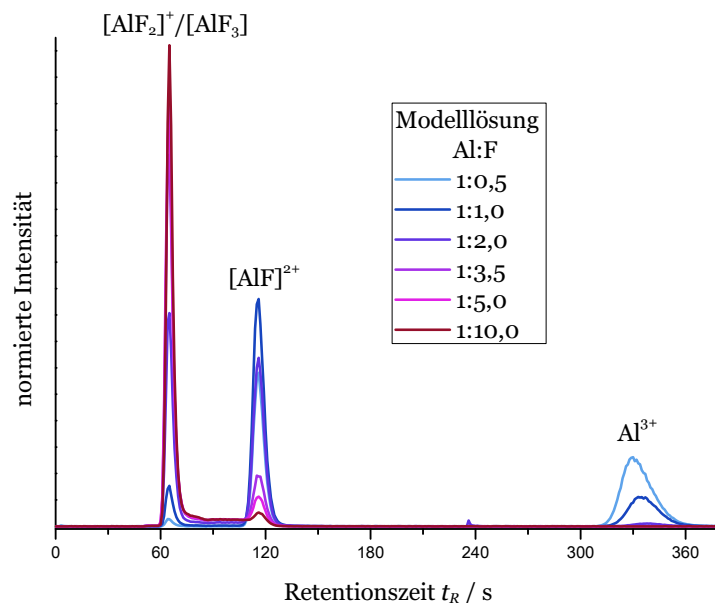


Abbildung 5.7.5: Messung der Al-F-Modelllösungen (vgl. Tabelle 7.6.8) bei einer Trenntemperatur von 10°C, wodurch die Reaktionen auf der Trennsäule weitestgehend unterbunden werden können.
Messparameter: Trennsäule ZIC 4,1x100 mm; Eluent 35 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HNO₃ pH 1,5; Flussrate: 0,8 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: 20 μL Detektor ICP-MS m/z=27.

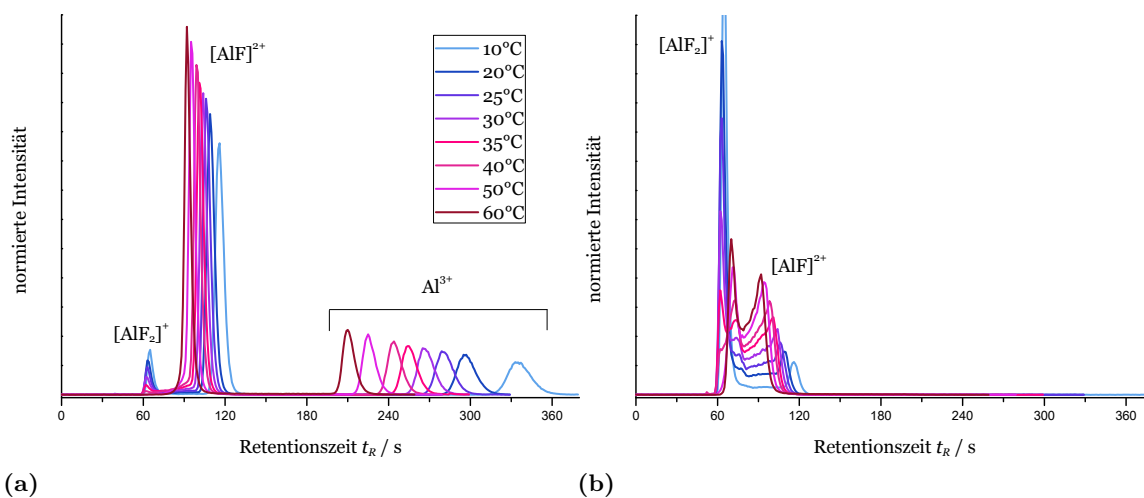


Abbildung 5.7.6: Messung der Al-F-Modelllösung mit dem Al-zu-F-Verhältnis von (a) 1:1,0 sowie (b) 1:5,0 (vgl. Tabelle 7.6.8) bei unterschiedlichen Trenntemperaturen mit Zuordnung der detektierten Signale.

Messparameter: Trennsäule ZIC 4,1x100 mm; Eluent 35 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HNO₃ pH 1,5; Flussrate: 0,8 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: 20 μL Detektor ICP-MS m/z=27.

zu einer Trenntemperatur von 50°C nicht erkennbar. Das Chromatogramm zeigt eine leichte „Reaktionswanne“ bei einer Trenntemperatur von 60°C, sodass die Zerfallsgeschwindigkeit auf den Bereich von 10^{-4} s^{-1} abgeschätzt werden kann.

Die Modelllösung Al:F 1:5 (Abbildung 5.7.6 (b)) enthält viel von den Komplexen $[\text{AlF}_2]^+$ und

[AlF₃] jedoch kein Al³⁺ (vgl. Tabelle 5.7.6), wodurch sich diese Modelllösung besonders eignet, um den temperaturabhängigen Zerfall von [AlF₂]⁺ exemplarisch zu zeigen. Eine chromatographische Auftrennung der neutralen Spezies [AlF₃] von [AlF₂]⁺ ist jedoch scheinbar nicht möglich. Die Vergrößerung der „Wannenfläche“ mit steigender Temperatur ist ein eindeutiger Beweis für einen reaktiven Prozess während der chromatographischen Trennung. Bei genauem Betrachten fällt aber auf, dass sich bei höheren Temperaturen scheinbar ein weiterer Peak zwischen dem Signal für [AlF₂]⁺ und [AlF]²⁺ ausbildet. Für die bessere Darstellung des Phänomens werden die gleichen Chromatogramme aus Abbildung 5.7.6(b) nochmals mit jeweils einer konstanten x- und y-Achsen Verschiebung zueinander in Abbildung 5.7.7 gezeigt.

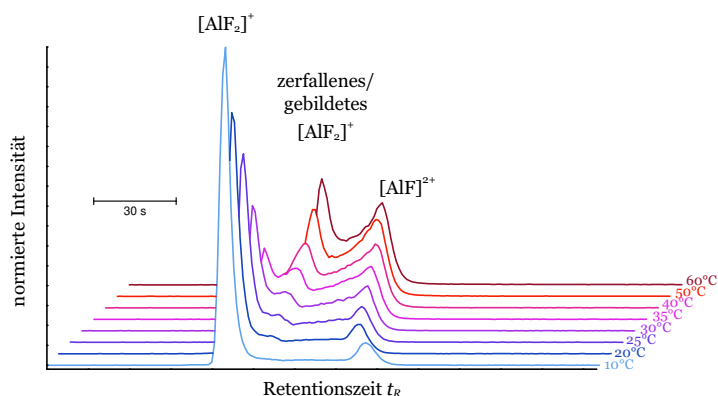
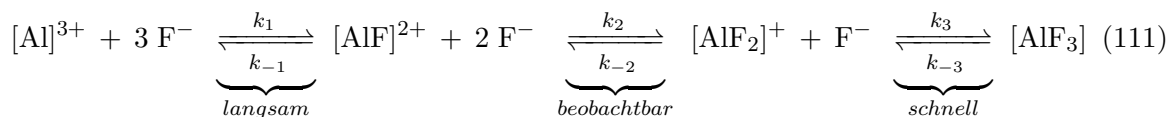


Abbildung 5.7.7: Messung der Al-F-Modelllösung mit dem Al-zu-F-Verhältnis von 1:5,0 (vgl. Tabelle 7.6.8) bei unterschiedlichen Trenntemperaturen.

Messparameter: Trennsäule ZIC 4,1x100 mm; Eluent 35 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HNO₃ pH 1,5; Flussrate: 0,8 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: 20 μL Detektor ICP-MS m/z=27.

Mit Hilfe des Simulationsskriptes wurde versucht, ein kinetisches Modell zu finden, welches die beobachteten Chromatogramme bei den unterschiedlichen Trenntemperaturen erklären kann. Dabei wurde die Spezieszusammensetzung der Modelllösungen bei der niedrigen Trenntemperatur von 2°C aus dem Chromatogramm bestimmt und für die Simulationen konstant gehalten, da bei den Messungen der unterschiedlichen Trenntemperaturen dieselbe Modelllösung injiziert wurde.

Das kinetische Modell, welches die gemessenen Chromatogramme gut beschreiben kann, konnte mit der Gleichung 111 gefunden werden. Der Zerfall von [AlF]²⁺ ist, wie schon festgestellt, sehr langsam und kann daher vernachlässigt werden. Des Weiteren kann angenommen werden, dass der Zerfall von [AlF₃] viel schneller abläuft im Vergleich zur chromatographischen Auftrennung, wodurch initiales [AlF₃] in der Probe nicht aufgetrennt werden kann und der Anteil zu Beginn der Trennung zum [AlF₂]⁺-Komplex gerechnet wird.



Entscheidend für die korrekte Simulation der Messdaten ist die Tatsache, dass die Retentionszeit von HF größer ist als die des $[\text{AlF}_2]^+$ -Komplexes auf der gewählten zwitterionischen Phase und zusätzlich eine bimolekulare Bildungsreaktion stattfindet. Mit dem ICP-MS ist aufgrund der hohen Ionisierungsenergie von Fluor die Bestimmung der Retentionszeit von HF nicht zugänglich, sodass mit dieser Methode eine Überprüfung der aufgestellten These der Simulation über die Retentionszeit von HF und damit die beobachtete bimolekulare Reaktion nicht erfolgen kann.^[278]

In der Abbildung 5.7.8 sind die über die Simulation nach dem beschriebenen Reaktionsmodell nach Gleichung 111 bestimmte Spezieszusammensetzung der einzelnen Modelllösungen gegen die theoretischen Speziesverteilungen aus den thermodynamischen Berechnungen aufgetragen. Wie auch schon aus den Chromatogrammen bei niedriger Trenntemperatur (vgl. Abbildung 5.7.5) ersichtlich und auch theoretisch zu erwarten ist, steigt der Anteil an Aluminium-Komplexen mit mehreren Fluorid-Liganden bei steigendem Fluoridanteil in der Modelllösung. Die bestimmten Spezieszusammensetzungen von Messung und thermodynamischer Berechnung sind vergleichbar, wodurch ein Indiz dafür gegeben ist, dass das verwendete Simulationsmodell korrekt gewählt ist.

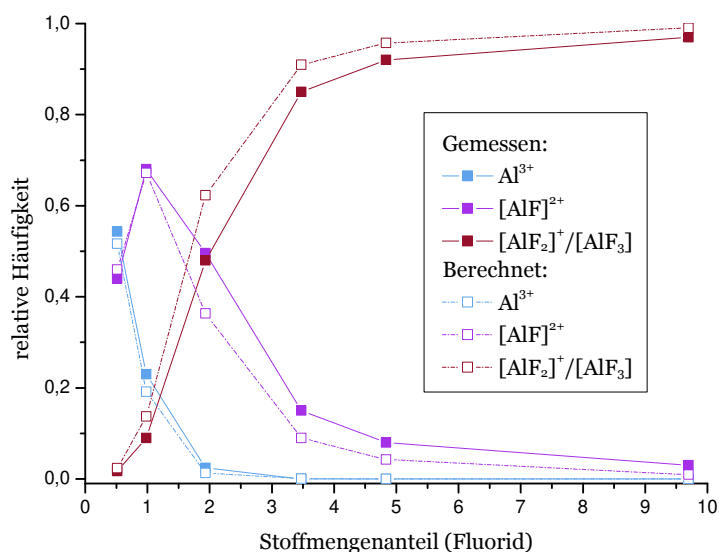


Abbildung 5.7.8: Über die Simulation bestimmte Spezieszusammensetzung der Modelllösungen (vgl. Tabelle 7.6.8) im Vergleich zu den thermodynamisch berechneten Speziesverteilungen aus den Chromatogrammen mit einem Eluent-pH-Wert von 1,5 und einer Trenntemperatur von 2°C.

Auch für höhere Trenntemperaturen können dieselben Spezieszusammensetzungen für die Simulation angewendet werden, um die gemessenen Chromatogramme der sechs unterschiedlichen Modelllösungen korrekt beschreiben zu können. Beispielhaft sind die Chromatogramme der verschiedenen Modelllösungen bei einer Trenntemperatur von 30°C in Abbildung 5.7.9(a) gezeigt und im Vergleich dazu die simulierten Chromatogramme in Abbildung 5.7.9(b) dargestellt. Bemerkenswert ist, dass für die Modelllösungen mit einem relativen Stoffmengenanteil von Fluorid zu Aluminium von 0,5 sowie 1,0 bei 30°C nicht der zusätzliche Peak bei rund 70 s detektiert werden kann. Eine Begründung dafür wurde über die Simulation gefunden, da

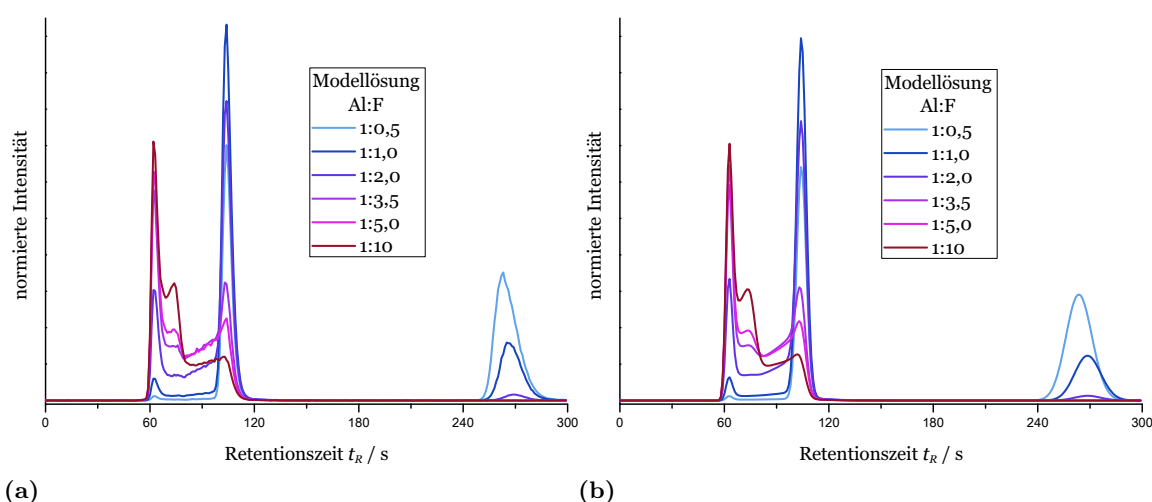


Abbildung 5.7.9: Vergleich der Chromatogramme von Messung (a) und an die Messdaten angepasste Simulation (b) bei einer Trenntemperatur von 30°C unter Berücksichtigung der Reaktivitäten nach Gleichung 111.

Messparameter: Trennsäule ZIC 4,1x100 mm; Eluent 35 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HNO_3 pH 1,5; Flussrate: 0,8 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: 20 μL Detektor ICP-MS $m/z=27$.

dieser Peak bei einer Retentionszeit von 70 s nur durch die reaktiven Prozesse, im Besonderen der bimolekularen Bildung von $[\text{AlF}_2]^+$ aus $[\text{AlF}]^{2+}$ und HF, während der Trennung generiert wird und keiner zusätzlichen Aluminiumspezies entspricht.

Da Fluorid nach dem HSAB-Prinzip mit Aluminium eine starke Bindung eingeht, liegt in den Modelllösungen mit geringen Fluorid-Anteilen aufgrund der Bildung der Aluminium-Fluorid-Komplexe nur wenig ungebundenes Fluorid vor, wie die Tabelle 5.7.4 vergleichend auflistet.

Tabelle 5.7.4: Konzentration an ungebundenem Fluorid in den Modelllösungen aufgrund der gemessenen Spezieszusammensetzung (vgl. Tabelle 5.7.6) und der Gesamtkonzentration von Fluorid in der Modelllösung (vgl. Tabelle 7.6.8).

Modelllösung	ungebundenen Fluorid zu $\text{Al}_{\text{gesamt}}$ relativer Anteil	$c_F / \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$
1:0,5	0,04	0,016
1:1,0	0,12	0,045
1:2,0	0,48	0,176
1:3,5	1,62	0,611
1:5,0	2,92	1,079
1:10,0	7,73	2,801

Der zusätzliche Peak entsteht durch die bimolekulare Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 (vgl. Gleichung 111). Das Fehlen von „freiem“ Fluorid macht diese Reaktion unmöglich und das zusätzliche Signal bei rund 70 s wird auf der Trennsäule nicht ausgebildet. Zur korrekten Simulation der Chromatogramme bei unterschiedlichen Trenntemperaturen

müssen die Retentionszeiten von HF und $[\text{AlF}_2]^+$ bekannt sein. Für einige Trenntemperaturen müssen die Retentionszeiten deshalb über einen VAN'T HOFF-Plot extrapoliert werden, da bei niedrigen Temperaturen der Effekt der bimolekularen Reaktion mit HF zu gering ausfällt, sodass über die Simulation die Retentionszeit von HF nicht zugänglich ist. Bei höheren Trenntemperaturen ist die Retentionszeit von $[\text{AlF}_2]^+$ nicht direkt durch das Chromatogramm zugänglich, da der Komplex während der chromatographischen Trennung vollständig zerfallen und kein Peakmaximum im Chromatogramm erkennbar ist.

Die Abbildung 5.7.10 zeigt den VAN'T HOFF-Plot von allen Aluminiumspezies sowie HF, die für die Simulation verwendet wurden. Dabei sind die extrapolierten Datenpunkte entsprechend gekennzeichnet.

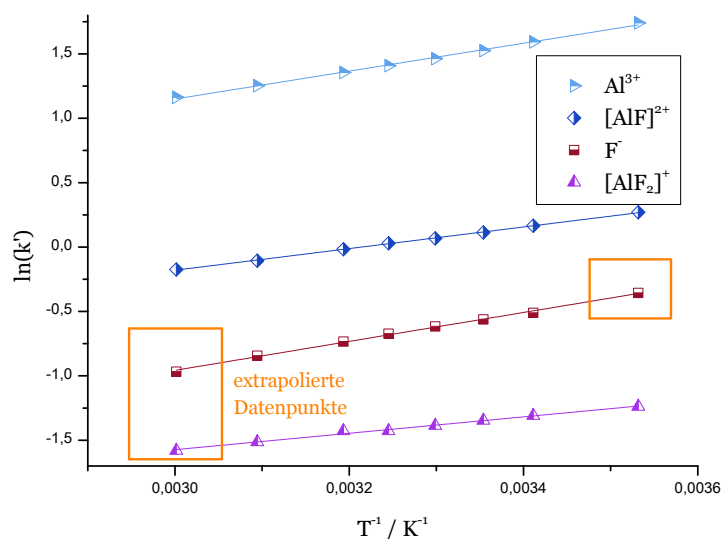


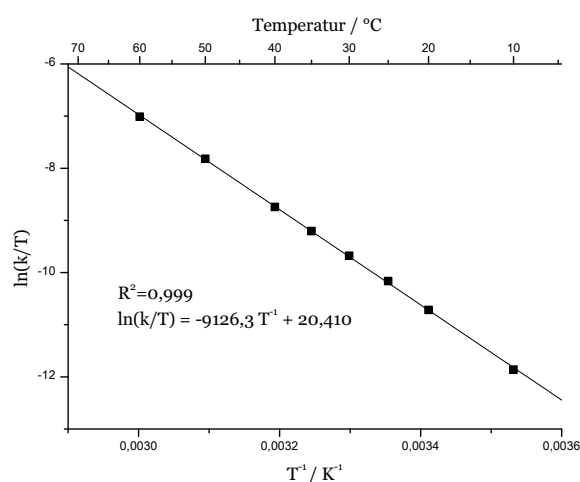
Abbildung 5.7.10: VAN'T HOFF-Plot der Analyten auf der zwitterionischen Trennsäule unter Annahme einer Totzeit von 50 s zur Extrapolation von Retentionszeiten für die Simulation.

Messparameter: Trennsäule ZIC 4,1x100 mm; Eluent 35 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HNO_3 pH 1,5; Flussrate: 0,8 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: 20 μL Detektor ICP-MS $m/z=27$.

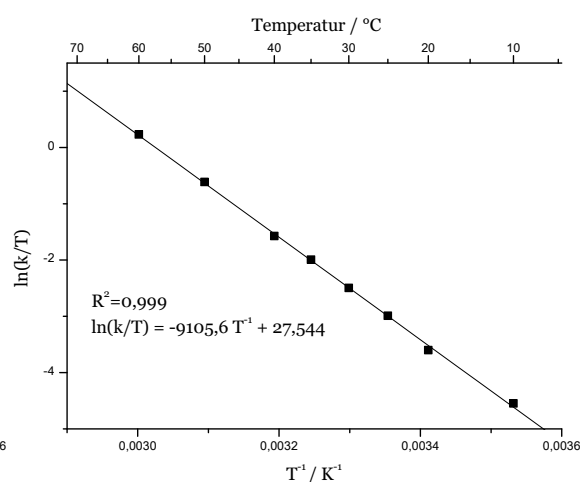
Die durch die Simulation gewonnenen Werte für die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hauptreaktion bei dem Eluenten mit einem pH-Wert von 1,5 sind in der Tabelle 5.7.5 eingetragen. Die Zerfallsreaktion von $[\text{AlF}]^{2+}$ kann erst ab einer Temperatur von 60°C bestimmt werden und liegt um einen Faktor von rund 1000 unter der Zerfallsgeschwindigkeit von $[\text{AlF}_2]^+$. Mit Hilfe dieser Daten können EYRING-Plots für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit erstellt werden, die in Abbildung 5.7.11 aufgetragen sind.

Tabelle 5.7.5: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Bildungsreaktion (k_2) und Zerfallsreaktion (k_{-2}) von $[\text{AlF}_2]^-$ für verschiedene Temperaturen nach Gleichung 111 bei einem pH-Wert von 1,5.

Temperatur	$k_2 / \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$	k_{-2} / s^{-1}	k_{-1} / s^{-1}
10°C	3	$2,0 \cdot 10^{-3}$	–
20°C	8	$6,5 \cdot 10^{-3}$	–
25°C	15	$1,15 \cdot 10^{-2}$	–
30°C	25	$1,90 \cdot 10^{-2}$	–
35°C	42	$3,10 \cdot 10^{-2}$	–
40°C	65	$5,00 \cdot 10^{-2}$	–
50°C	175	$1,30 \cdot 10^{-1}$	–
60°C	420	$2,80 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-4}$



(a)



(b)

Abbildung 5.7.11: EYRING-Plot der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten k_{-2} (a) und k_2 (b) nach Gleichung 111.

Messparameter: Trennsäule ZIC 4,1x100 mm; Eluent 35 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HNO_3 pH 1,5; Flussrate: 0,8 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: 20 μL Detektor ICP-MS m/z=27.

5.7.4 Überprüfung der über die Simulation postulierten Retentionszeit von HF auf der Trennsäule mit zwitterionischen Austauscherguppen

Zur Prüfung der These, dass die Retentionszeit des Reaktanten HF auf der zwitterionischen Trennsäule größer ist als die des Aluminiumkomplexes $[\text{AlF}_2]^+$, wodurch die postulierte bimolekulare Reaktion den beschriebenen Einfluss auf das dynamische Chromatogramm zeigt, bedarf es, wie schon im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, eines anderen Detektors, da das ICP-MS nicht für die Fluorid-Detektion geeignet ist.

Erfolgreich zeigte sich die inverse Bestimmung von Fluorid durch eine Nachsäulenderivatisierung mit $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ und anschließender UV/Vis-Detektion. Der Versuchsaufbau dazu ist in der Abbildung 5.7.12 skizziert. Nachgeschaltet an den UV/Vis-Detektor wird das Aluminiumsignal ($m/z=27$) mit dem ICP-MS aufgenommen, um ein Chromatogramm der Aluminiumspezies als Referenz zu erhalten.

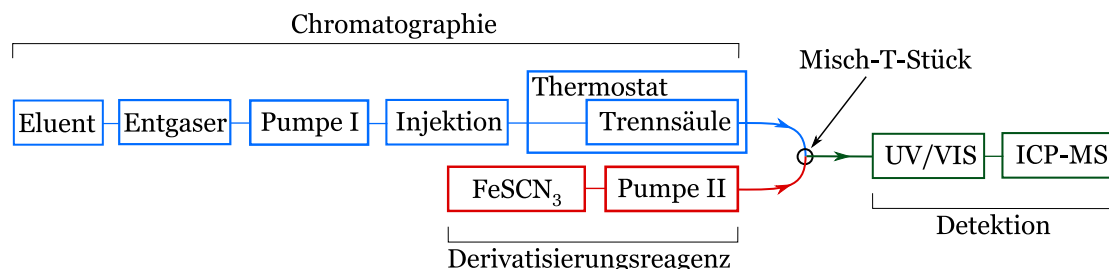
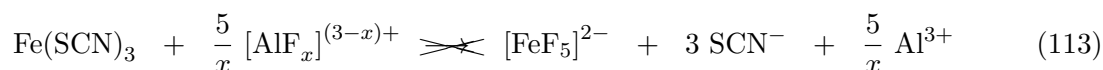
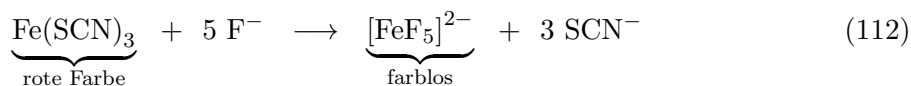


Abbildung 5.7.12: Versuchsaufbau der Nachsäulenderivatisierung zur Detektion von HF/F^- auf der zwitterionischen Trennsäule.

Das Messprinzip von Fluorid basiert auf der Entfärbung des tief roten $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Komplexes durch die Ligandenaustauschreaktion nach Gleichung 112 mit Fluorid. Eluiert nun Fluorid von der Trennsäule, wird aufgrund des schnellen Ligandenaustausches an Eisen ein negatives Signal im UV/Vis-Detektor aufgezeichnet.^[279, 280] Ein UV/Vis-Spektrum von Eisen(SCN)₃ ist im Anhang (Abbildung 10.2.1) gezeigt, woraus das Absorptionsmaximum von 450 nm ersichtlich ist. Eine Entfärbung des $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Komplexes durch Aluminium-Fluorid-Komplexe, wie beispielsweise in Gleichung 113 gezeigt, erfolgt nicht, da die Komplexzerfallsreaktion deutlich langsamer abläuft als die Derivatisierung.



Da für die Experimente nur Retentionszeiten relevant sind, wurden mit diesem Verfahren keine Untersuchungen hinsichtlich der Quantifizierung von Fluorid vorgenommen.

Die Abbildung 5.7.13(a) zeigt die gemessenen Chromatogramme der Modelllösung $\text{Al}:\text{F}$ 1:10 mit dem oben gezeigten Aufbau bei einer Trenntemperatur von 10°C mit dem Fluorid- und Aluminium-Detektionssignal. Dabei ist das Chromatogramm des UV/Vis-Detektors schon um den Detektionszeitunterschied von 16 s zum ICP-MS-Detektorsignal korrigiert, sodass eine

direkte Vergleichbarkeit beider Chromatogramme gegeben ist. Die simulierten Chromatogramme für diese Trenntemperatur sind in der Abbildung 5.7.13(b) gegenübergestellt, wobei in blau der gesamte Fluorid-Anteil dargestellt ist, wodurch auch ein Peak bei Fluorid für die Komplexe $[\text{AlF}_2]^+$ und $[\text{AlF}]^{2+}$ ersichtlich ist, denen jedoch aus oben genannten Gründen kein Signal im UV/Vis-Detektor gegenübersteht. Durch die niedrige Trenntemperatur von 10°C findet die bimolekulare Bildungsreaktion sowie der Zerfall von $[\text{AlF}_2]^+$ nur geringfügig statt.

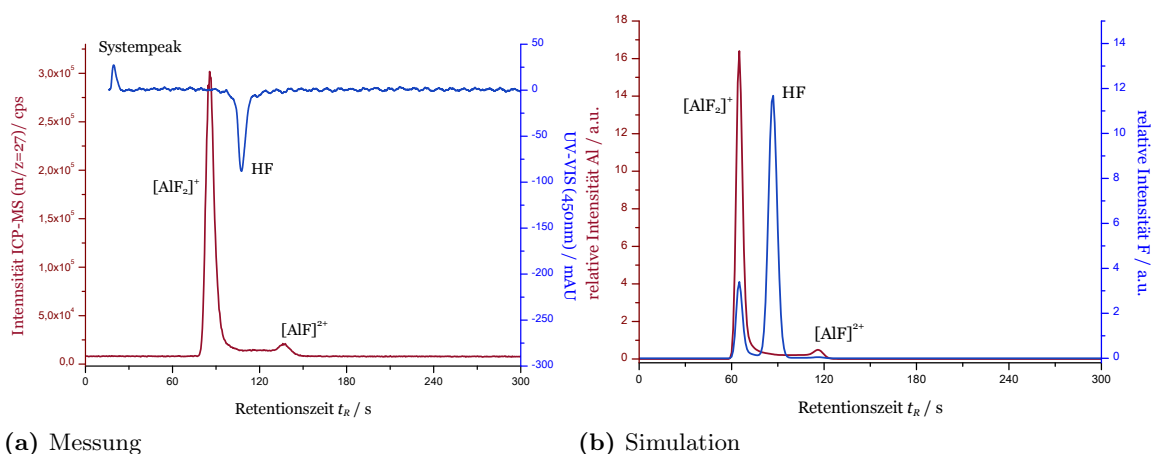


Abbildung 5.7.13: Vergleich der Chromatogramme gemessen für Aluminium und Fluorid (a) mit den simulierten Chromatogrammen (b) der Modelllösung 1:10 bei einer Trenntemperatur von 10°C . Messparameter: Trennsäule ZIC 4,1x100 mm; Eluent $35 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HNO_3 pH 1,5; Flussrate: $0,8 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: $20 \mu\text{L}$; Derivatisierungsreagenz: $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ $20 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$, $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$, Detektor ICP-MS $m/z=27$, UV/Vis 450 nm.

Interessanter ist die Beobachtung bei einer höheren Trenntemperatur von 30°C , wie sie in Abbildung 5.7.14 gezeigt ist. Abbildung 5.7.14(a) zeigt die gemessenen Chromatogramme der Aluminium- und Fluorid-Detektion einer NaF-Probe und der Modelllösung Al:F 1:10 und die Abbildung 5.7.14(b) die an diese Messung angepasste Simulationsvorhersage der Modelllösung Al:F 1:10.

Es zerfällt der Komplex $[\text{AlF}_2]^+$ zu $[\text{AlF}]^{2+}$ wodurch die „Reaktionswanne“ zwischen dem gekennzeichneten $[\text{AlF}_2]^+$ und dem $[\text{AlF}]^{2+}$ gebildet wird. Zusätzlich ist jedoch auch eine Reaktion des zerfallenden $[\text{AlF}]^{2+}$ -Komplexes mit HF zum Komplex $[\text{AlF}_2]^+$ möglich. Diese Reaktion läuft aber nur mit hoher Reaktionsrate ab, wenn ausreichend HF vorhanden ist, da es sich um eine bimolekulare Reaktion handelt. Durch diese punktuell hohe Reaktionsrate der Rückreaktion zu $[\text{AlF}_2]^+$ an der Stelle der Konzentrationsfront von HF auf der Trennsäule bildet sich die zusätzliche „Wannenform“ aus, die aufgrund recht ähnlicher Retentionszeiten von HF und $[\text{AlF}_2]^+$ im Chromatogramm leicht mit einem zusätzlichen Signal zu verwechseln ist.

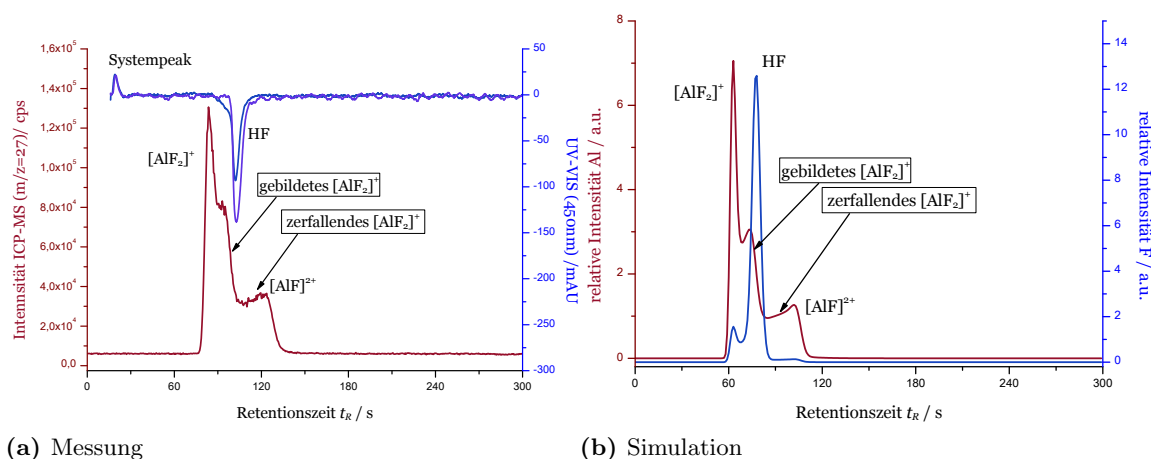


Abbildung 5.7.14: Vergleich der Chromatogramme der Modelllösung 1:10 bei einer Trenntemperatur von 30°C (a) gemessen mit Aluminium (ICP-MS) und Fluorid (UV/Vis) Detektion sowie mit NaF-Analyt zum Retentionsvergleich und (b) den simulierten Chromatogrammen.

Messparameter: Trennsäule ZIC 4,1x100 mm; Eluent 35 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HNO_3 pH 1,5; Flussrate: 0,8 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: 20 μL ; Derivatisierungsreagenz: $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 4 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ 0,2 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$, Detektor ICP-MS $m/z=27$, UV/Vis 450 nm.

Die gezeigte Untersuchung bestätigt die These, die über die Simulation der Chromatogramme aufgestellt wurde und beweist somit, dass für eine korrekte Auswertung der dynamischen Chromatogramme von Aluminium-Fluorid-Komplexen bei vorhandenem „ungebundenen“ Fluorid die bimolekulare Bildungsreaktion Berücksichtigung finden muss.

Durch den Versuchsaufbau mit der beschriebenen Nachsäulenderivatisierung und zusätzlicher UV/Vis-Detektion wird eine deutliche Peakverbreiterung in den gemessenen ICP-MS Chromatogrammen festgestellt, weshalb die Messungen der Retentionszeit von HF nur für die Bestätigung des verwendeten Simulationsmodells verwendet wurde und nicht alle Untersuchungen zur Reaktionskinetik in dieser Weise durchgeführt wurden.

5.7.5 Abhängigkeit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert des Eluenten bei der zwitterionenchromatographischen Trennung

Wird der pH-Wert des Eluenten variiert, so können stark unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten für den Zerfall von $[\text{AlF}_2]^+$ messen werden, die nicht durch unterschiedliche Phasengleichgewichte und unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten in den Phasen erklärt werden können, da sich die Retentionsfaktoren des Komplexes $[\text{AlF}_2]^+$ und damit das Phasenverhältnis durch den pH-Wert nur geringfügig ändert.

Die Retentionszeiten der höher retardierten Spezies $[\text{AlF}]^{2+}$ und Al^{3+} zeigen dagegen eine deutlich größere Änderung bei der Variation des pH-Wertes des Eluenten. Die Abbildungen 5.7.15(a) und (b) zeigen die erhaltenen Chromatogramme bei den unterschiedlichen pH-Werten und bei den exemplarischen Trenntemperaturen von 10°C bzw. 40°C. Es lässt sich deutlich erkennen, dass mit steigendem pH-Wert des Eluenten die Retentionszeit zunimmt und sich die Retentionszeit mit steigender Temperatur verkürzt. Die beschriebene Temperaturabhängigkeit wurde schon im VAN'T HOFF-Plot in Abbildung 5.7.10 anschaulich aufgezeigt.

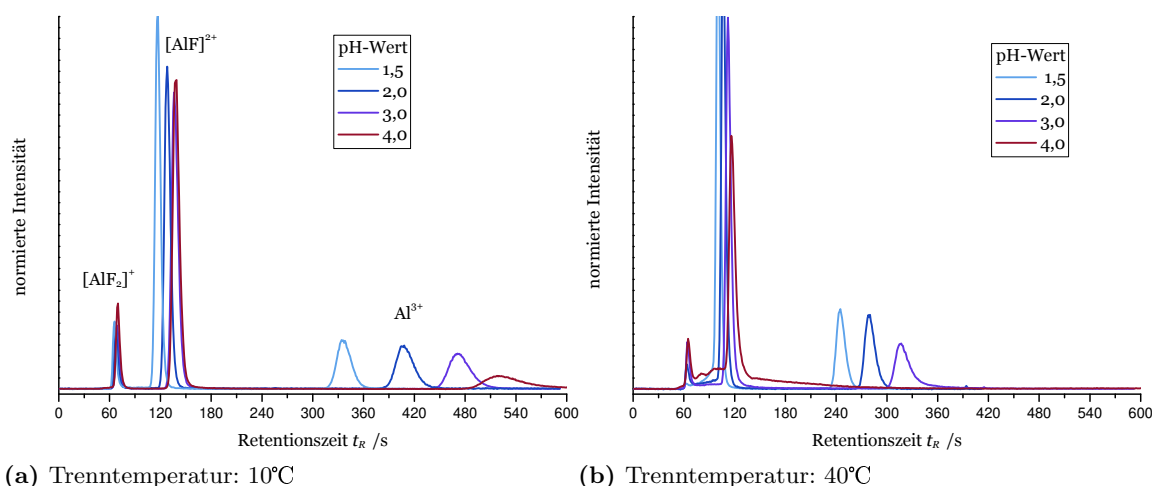


Abbildung 5.7.15: Chromatogramme der Al:F Modelllösung 1:1 bei unterschiedlichen pH-Werten des Eluenten bei 10°C (a) und 40°C (b).

Messparameter: Trennsäule ZIC 4,1x100 mm; Eluent 35 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$; Flussrate: 0,8 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: 20 μL Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Die Messungen bei einem pH-Wert von 4 benötigen eine besondere Betrachtung, da bei diesen Messungen das Signal von Al^{3+} ab einer Trenntemperatur von 30°C sehr breit wird und nicht mehr exakt zugeordnet werden kann. Bei einem weiteren Anstieg der Trenntemperatur treten zusätzliche Signale bei kurzen Retentionszeiten auf, die die „Reaktionswanne“ der Kinetik der $[\text{AlF}_2]^+ / [\text{AlF}]^{2+}$ -Komplexe überlagert, wodurch eine korrekte Auswertung der dynamischen Chromatogramme über die Simulation unmöglich wird. Die erhaltenen Chromatogramme der Modelllösung Al:F 1:1 für unterschiedliche Trenntemperaturen sind in der Abbildung 5.7.16 dargestellt. Durch die Temperaturabhängigkeit dieser Beobachtung liegt es nahe, dass es sich dabei um eine Reaktion von nicht komplexiertem Aluminium (Al^{3+}) handelt.

Eine Vermutung ist, dass diese Beobachtung auf die Bildung von Hydroxiden des Aluminiums zurückzuführen ist, da der pK_S -Wert von $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 5,0 beträgt.^[281] Auch ist die Bildung von poly/oligomeren Aluminium wie z.B. $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ denkbar, da das Gesamtintegral der Messung von pH 4 deutlich kleiner ist als die Messungen bei geringerem pH-Wert, welches darauf schließen lässt, dass nicht alle Komponenten von der Trennsäule im Chromatogramm eluiert wurden, wie es für eine polymere Aluminiumspezies zu erwarten wäre.^[176, 282–285]

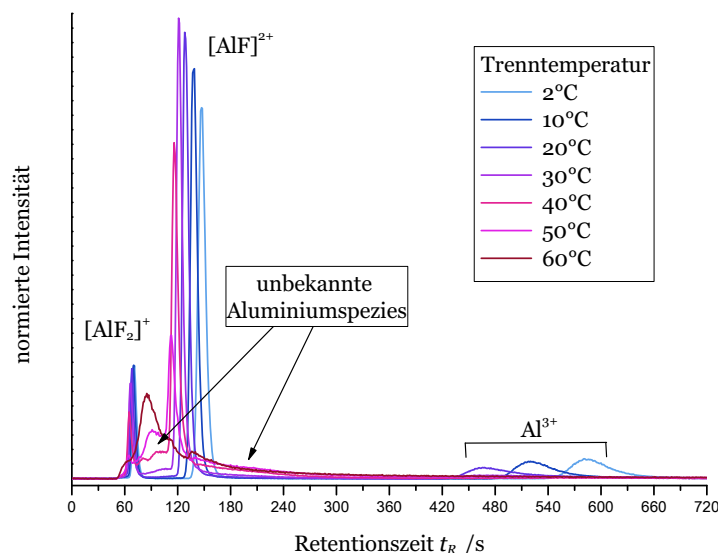


Abbildung 5.7.16: Chromatogramme der Al:F Modelllösung 1:1 bei unterschiedlichen Trenntemperaturen und einem pH-Wert von 4.

Messparameter: Trennsäule ZIC 4,1x100 mm; Eluent 35 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ pH 4,0; Flussrate: 0,8 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: 20 μL Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Die Abbildung 5.7.17 zeigt exemplarisch die Chromatogramme der Modelllösungen Al:F 1:2 und 1:5 bei unterschiedlichen Eluent-pH-Werten. In der Modelllösung Al:F 1:2 ist nur sehr wenig Al^{3+} enthalten, was auch durch die kleinen Signale bei der größten Retentionszeit bestätigt werden kann. Die Modelllösung Al:F 1:5 enthält kein ungebundenes Aluminium. Die Modelllösungen zeigen jeweils einen hohen Anteil an $[\text{AlF}_2]^+$ und daraus resultierend eine große Menge an während der Trennung zu $[\text{AlF}]^{2+}$ zerfallenem $[\text{AlF}_2]^+$, woraus eine große „Reaktionswanne“ resultiert. Daher eignen sich die Chromatogramme dieser Modelllösung am besten für den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit, die mit steigendem pH-Wert langsamer wird.

Die Chromatogramme, die bei einem Eluent-pH-Wert von 4 aufgenommen wurden, können bis zu einer Trenntemperatur von 20°C ausgewertet werden, da bis zu dieser Trenntemperatur die Peaks der Chromatogramme und die beobachtete Reaktionskinetik eindeutig zugeordnet werden können (vgl. Abbildung 5.7.16).

Beachtenswert ist, dass neben der Verlangsamung der Zerfallsrate von $[\text{AlF}_2]^+$ auch der Zerfall von $[\text{AlF}_3]$ langsamer abläuft. Im Gegensatz zu den Chromatogrammen mit niedrigerem pH-Wert des Eluenten ist nun auch die Identifizierung von $[\text{AlF}_3]$ im Chromatogramm möglich und

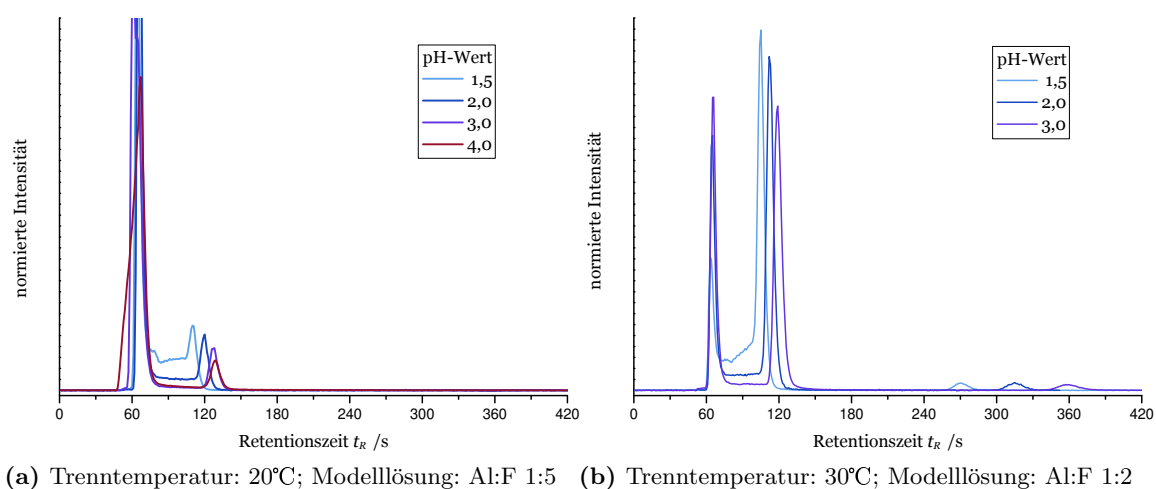


Abbildung 5.7.17: Chromatogramme der Modelllösung (a) Al:F 1:5 bei einer Trenntemperatur von 20°C und (b) Al:F 1:2 bei einer Trenntemperatur von 30°C bei unterschiedlichen pH-Werten des Eluenten.

Messparameter: Trennsäule ZIC 4,1x100 mm; Eluent $35 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$; Flussrate: $0,8 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: 20 μL Detektor ICP-MS $m/z=27$.

die Bildungs- und Zerfallsreaktion dieses Komplexes kann mit Hilfe des Simulationsprogramms untersucht werden. Die Abbildung 5.7.18 zeigt die Chromatogramme der Modelllösung Al:F 1:5 bei einer Trenntemperatur von 2°C und 10°C. Da bei dieser Modelllösung kein Al^{3+} vorhanden ist, beschränkt sich die maximal gezeigte Retentionszeit zur besseren Erkennbarkeit auf 3 Minuten.

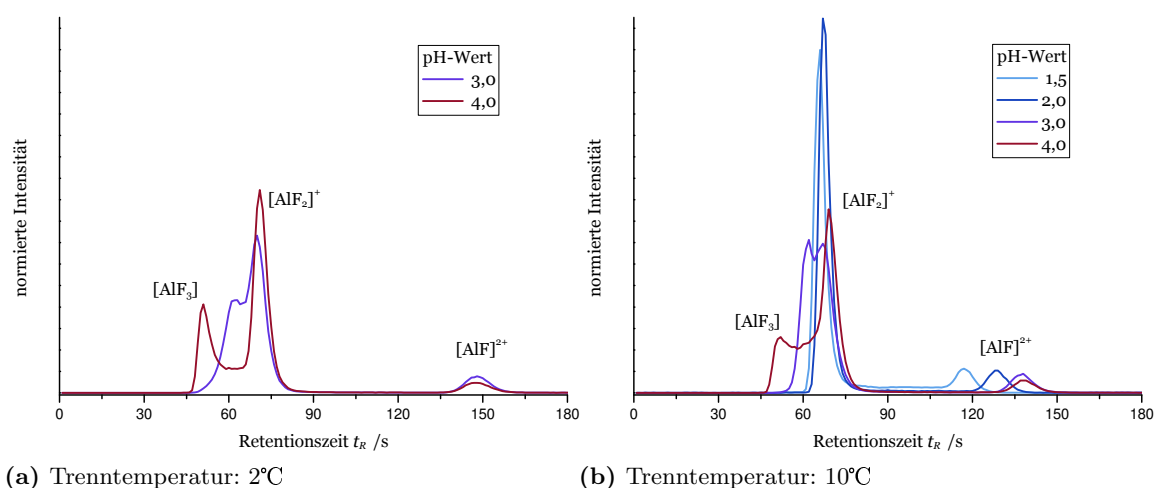


Abbildung 5.7.18: Chromatogramme der Al:F Modelllösung 1:5 bei unterschiedlichen pH-Werten des Eluenten bei einer Trenntemperatur von (a) 2 und (b) 10°C.

Messparameter: Trennsäule ZIC 4,1x100 mm; Eluent $35 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$; Flussrate: $0,8 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: 20 μL Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Im Vergleich zu dem Chromatogramm derselben Modelllösung (Al:F 1:5) bei einer leicht höheren Trenntemperatur von 20°C (vgl. Abbildung 5.7.17(a)) zeigt sich, dass der Zerfall des Komplexes $[\text{AlF}_3]$ schon deutlich schneller abläuft, sodass kein separates Signal im Chromatogramm erkennbar ist.

Bei der niedrigsten Trenntemperatur von 2°C, die apparativ möglich ist, können aus den Chromatogrammen (pH 4) der unterschiedlichen Modelllösungen die Spezieszusammensetzungen mit Hilfe der Simulation ermittelt werden. Dabei wird auch die Speziesunterscheidung zwischen $[\text{AlF}_3]$ und $[\text{AlF}_2]^+$ möglich, welche bei niedrigen Eluent-pH-Werten aufgrund der schnellen Zerfallsreaktion von $[\text{AlF}_3]$ nicht möglich war. Die Abbildung 5.7.19 zeigt die bestimmte Spezieszusammensetzung graphisch, die über die Simulation ermittelt wurde im Vergleich zu den thermodynamisch berechneten Werten für die Modelllösungen. Zur Simulation wurden die Bildungs- und Zerfallsreaktion von $[\text{AlF}_3]$ (k_3/k_{-3}) nach Gleichung 111 mit berücksichtigt. Der Tabelle 5.7.6 sind die relativen Speziesanteile der jeweiligen Modelllösung zu entnehmen, wobei eine sehr gute Übereinstimmung mit den thermodynamisch erwarteten Anteilen gefunden werden konnte.

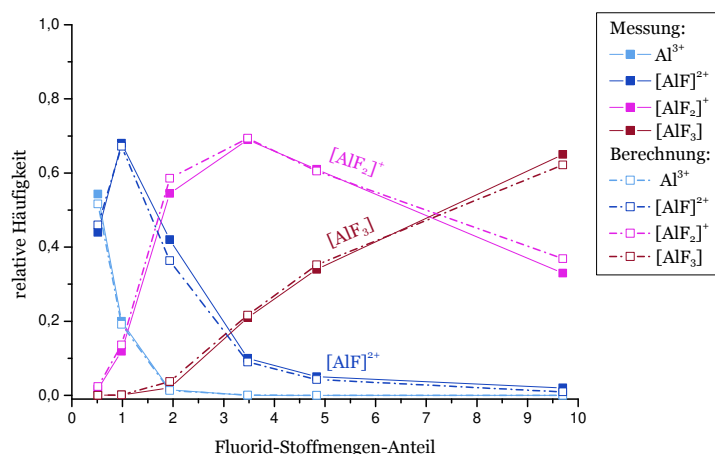


Abbildung 5.7.19: Über die Simulation bestimmte Spezieszusammensetzung der Modelllösungen (vgl. Tabelle 7.6.8) bei einem Eluent-pH-Wert von 4 im Vergleich zu den thermodynamisch berechneten Speziesverteilungen.

Die über die Simulation gefundenen Zerfallsgeschwindigkeiten des Komplexes $[\text{AlF}_2]^+$ bei unterschiedlichen pH-Werten des Eluenten sind in der Tabelle 5.7.7 aufgelistet. Der schon aus den Chromatogrammen zu entnehmende Trend zeigt sich anhand der erhaltenen Zahlenwerte deutlich. Mit steigendem pH-Wert des Eluenten bzw. der Reaktionsmatrix wird die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit langsamer.

Es ist davon auszugehen, dass die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit auf die unterschiedliche Protonenkonzentration zurückführbar ist. Die Gleichungen 114 und 115 beschreiben zwei denkbare Teilreaktionen, die vermutlich parallel während der Trennung auftreten können.

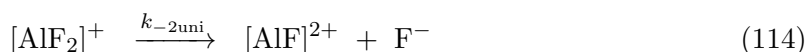
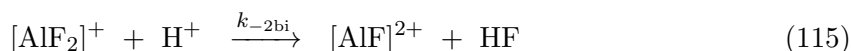


Tabelle 5.7.6: Vergleich der gemessenen Spezieszusammensetzung mit der thermodynamischen Berechnung der Modelllösungen des Al-F-Komplexsystems bei einer Trennung mit einem pH-Wert von 3 (vgl. Tabelle 7.6.8).

Modelllösung	prozentualer Anteil							
	Messung				Berechnung			
	Al ³⁺	[AlF] ²⁺	[AlF ₂] ⁺	[AlF ₃]	Al ³⁺	[AlF] ²⁺	[AlF ₂] ⁺	[AlF ₃]
1:0,5	54,3	44,0	1,7	0,0	51,7	46,0	2,3	0,0
1:1,0	20,0	68,0	11,9	0,1	19,1	67,2	13,7	0,1
1:2,0	1,5	42,0	54,5	2,0	1,3	36,4	58,6	3,7
1:3,5	0,0	10,0	69,0	21,0	0,0	9,0	69,4	21,6
1:5,0	0,0	5,0	61,0	34,0	0,0	4,3	60,5	35,2
1:10,0	0,0	2,0	33,0	65,0	0,0	1,0	36,9	62,2

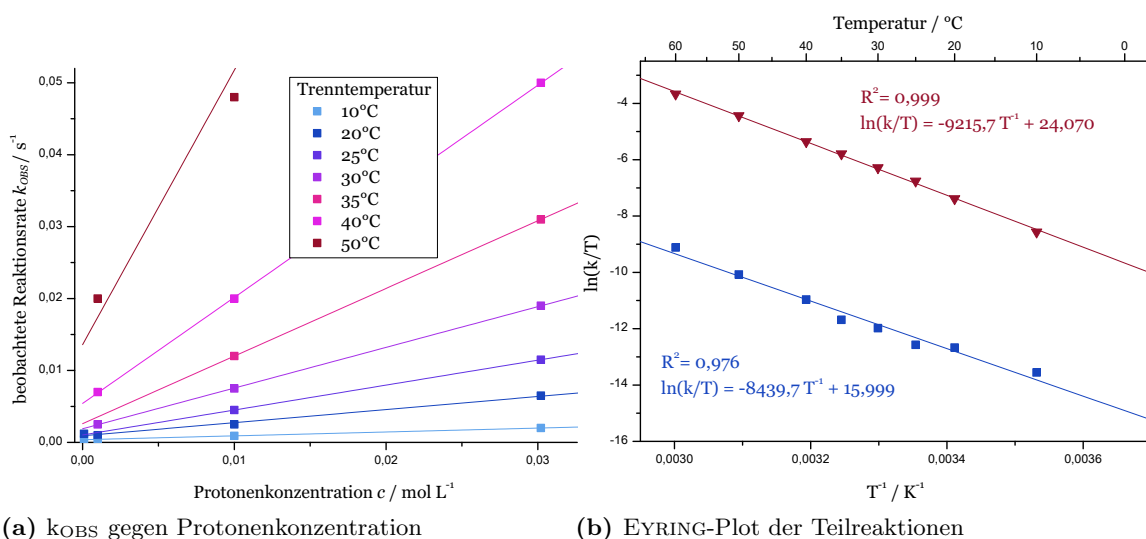
Tabelle 5.7.7: Bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Zerfallsreaktion von [AlF₂]⁺ für verschiedene Temperaturen und unterschiedliche pH-Werte des Eluenten nach Gleichung 111.

Temperatur	k _{-2OBS} / s ⁻¹			
	pH-Wert			
	1,5	2,0	3,0	4,0
10°C	2,0·10 ⁻³	9·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴
20°C	6,5·10 ⁻³	2,5·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³
25°C	1,15·10 ⁻²	4,0·10 ⁻³	–	–
30°C	1,90·10 ⁻²	7,5·10 ⁻³	2,5·10 ⁻³	–
35°C	3,10·10 ⁻²	1,2·10 ⁻²	–	–
40°C	5,00·10 ⁻²	2,0·10 ⁻²	7,0·10 ⁻³	–
50°C	1,30·10 ⁻¹	4,8·10 ⁻²	2,0·10 ⁻²	–
60°C	2,80·10 ⁻¹	1,0·10 ⁻¹	6,0·10 ⁻²	–



Eine Auftragung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten gegen die Protonenkonzentration, die diese These unterstützt, ist in Abbildung 5.7.20(a) gezeigt. Zur besseren Übersicht sind in der Auftragung die Datenpunkte der Messung bei einer Trenntemperatur von 60°C sowie der dritte Datenpunkt der beobachteten Reaktionskinetik für 50°C nicht dargestellt, da sie außerhalb der Skala liegen. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten der postulierten Teilreaktionen sind in der Tabelle 5.7.8 eingetragen. Zusätzlich enthält die Tabelle die Anzahl der Datenpunkte, die verfügbar waren, und das Bestimmtheitsmaß der angepassten Geradengleichung. Erkennbar sind auch die größeren Fehler, die bei der Bestimmung von hohen Reaktionsraten über die Simulationen entstehen. Aus diesem Grund sind auch die Anpassungen bei 50 und 60°C im Vergleich zu den niedrigeren Trenntemperaturen geringfügig schlechter.

Die Abbildung 5.7.20(b) zeigt die EYRING-Plots, die für die beiden Teilreaktionen 114 und 115 erstellt werden können.



(a) k_{OBS} gegen Protonenkonzentration

(b) EYRING-Plot der Teilreaktionen

Abbildung 5.7.20: (a) Auftragung der beobachteten Zerfallsgeschwindigkeit gegen die Protonenkonzentration und (b) EYRING-Plot der postulierten Zerfallsreaktion von $[\text{AlF}_2]^+$ nach den Gleichungen 114 (■) und 115 (▼).

Messparameter: Trennsäule ZIC 4,1x100 mm; Eluent $35 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$; Flussrate: $0,8 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Injektionsvolumen: 20 μL Detektor ICP-MS $m/z=27$.

Tabelle 5.7.8: Uni- und bimolekulare Zerfallsreaktion von $[\text{AlF}_2]^+$, bestimmt aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Geradengleichung aus der Auftragung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit in Abbildung 5.7.20(a).

Temperatur	$k_{-2\text{uni}}$ $/ \text{s}^{-1}$	$k_{-2\text{bi}}$ $/ \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	Anzahl der Messpunkte	R^2
10°C	$0,4 \cdot 10^{-3}$	0,05	4	0,999
20°C	$0,9 \cdot 10^{-3}$	0,18	4	0,989
25°C	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,35	2	–
30°C	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,57	3	0,999
35°C	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,94	2	–
40°C	$5,4 \cdot 10^{-3}$	1,47	3	0,999
50°C	$13,6 \cdot 10^{-3}$	3,82	3	0,993
60°C	$36,6 \cdot 10^{-3}$	8,50	3	0,956

Für die höheren Eluent-pH-Werte sind aufgrund der Detektierbarkeit des $[\text{AlF}_3]$ -Komplexes durch die abnehmende Zerfallsgeschwindigkeit mit steigenden pH-Wert auch die Bestimmungen der Komplexzerfallsgeschwindigkeiten möglich. Diese Daten sind jedoch mit einem höheren Fehler behaftet, da zum einen die Reaktionszeiten der betrachteten Analyten $[\text{AlF}_3]$ und $[\text{AlF}_2]^+$ nahe beieinander liegen und zum anderen eine vergleichsweise hohe Zerfallsgeschwindigkeit für den Eluent-pH-Wert von 3 für diese Reaktion beobachtet wird. Die ermittelten Reaktionsraten sind in der Tabelle 5.7.9 eingetragen. Für pH-Werte kleiner als 3 ist die Zerfallsreaktion von $[\text{AlF}_3]$ zu schnell, um mittels der dynamischen Chromatographie korrekt ausgewertet werden zu können. Aus diesem Grund kann nur eine Abschätzung der Zerfallsrate erfolgen, die über einem Wert von 1 s^{-1} liegen muss.

Tabelle 5.7.9: Bestimmte Geschwindigkeiten der Zerfallsreaktion von $[\text{AlF}_3]$ für verschiedene Trenntemperaturen bei den Eluent-pH-Werten von 3 und 4 nach Gleichung 111.

Temperatur	$k_{-3\text{OBS}} / \text{s}^{-1}$			
	pH-Wert			
	1,5	2,0	3,0	4,0
2°C	> 1	> 1	0,07	0,015
10°C	–	–	0,12	0,024
20°C	–	–	0,21	0,042
30°C	–	–	0,36	–

Für höhere Trenntemperaturen konnten die Chromatogramme nicht zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit verwendet werden. Für den pH-Wert von 3 wird die Geschwindigkeit der Reaktion während der chromatographischen Trennung zu schnell, um sie beobachten zu können. Bei dem pH-Wert von 4 ergeben sich, wie bereits beschrieben, Unstimmigkeiten des Simulationsmodells mit den gemessenen Chromatogrammen. Vermutlich laufen zusätzliche unbekannte Reaktionen während der Trennung ab, die nicht durch die Reaktionen des Simulationsmodells (vgl. Gleichung 111) beschrieben werden, wodurch keine detaillierte Auswertung der Simulationsdaten erfolgen kann.

Neben den Zerfallsreaktionen der Al-F-Komplexe sind auch die bimolekularen Bildungsreaktionen wichtige Bestandteile des Simulationsmodells. In der Tabelle 5.7.10 sind die beobachteten Reaktionsraten des Komplexes $[\text{AlF}_2]^+$ bei unterschiedlichen Eluent-pH-Werten eingetragen. Ab einem Eluent-pH-Wert von 3 hat die Bildungsreaktion keinen Einfluss auf das Chromatogramm, da F^-/HF nachweislich wenig Retention erfährt und sich damit getrennt von Reaktionspartner $[\text{AlF}]^{2+}$ durch die Trennsäule bewegt und zusätzlich der Zerfall von $[\text{AlF}_2]^+$ und damit die Ausbildung der „Wanne“, wodurch eine Überlagerung gegeben wäre, gering ausfällt. Aus diesem Grund ist eine Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit für diese Messparameter nicht möglich.

Da nur zwei unterschiedliche Eluent-pH-Werte für eine Auswertung zur Verfügung stehen, muss auf eine Interpretation verzichtet werden. Auch ist der Unterschied zwischen pH 2,0 und 1,5 nicht gravierend, wodurch kein eindeutiger Trend ermittelt werden kann. Eine Abhängigkeit

Tabelle 5.7.10: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Bildungsreaktion von $[\text{AlF}_2]^+$ für verschiedene Trenntemperaturen und Eluent-pH-Wert nach Gleichung 111.

Temperatur	$k_2 / \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$ pH-Wert			
	1,5	2,0	3,0	4,0
10°C	3	5	–	–
20°C	8	13	–	–
25°C	15	20	–	–
30°C	25	35	–	–
35°C	42	60	–	–
40°C	65	90	–	–
50°C	175	180	–	–
60°C	420	440	–	–

vom pH-Wert muss für diese Reaktion jedoch vermutet werden, da als Reaktant HF bzw. F^- in Frage kommen und die Reaktionen nach den Gleichungen 104 bis 107 (Seite 216) bekannt sind.

5.8 Prüfung der Anwendbarkeit der dynamischen Chromatographie zur Aluminium-Speziesbestimmung in Realproben

Die in dieser Arbeit bisher gezeigten Untersuchungen bezogen sich bisher immer auf gut charakterisierte Modelllösungen, deren stoffliche Zusammensetzung eindeutig definiert ist. Dadurch ist eine Überprüfung der Methode zur Auswertung dynamischer Chromatogramme, die in dieser Arbeit vorgestellt wird, gegeben. Es bleibt jedoch die Frage offen, inwiefern sich das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren eignet, um eine Aluminiumspeziesanalyse von labilen Aluminiumkomplexen in Realproben vorzunehmen. Aus den dynamischen Chromatogrammen ließe sich hierdurch auf die Spezieskonzentration in der Probe zurückrechnen, die ansonsten chromatographisch nicht zugänglich ist.

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit wurden Messungen von Pflanzenextrakten des Buchweizens (*Fagopyrum esculentum* Moench) und Modelllösungen aus dem Jahr 2015 verwendet, die mit einem ähnlichen instrumentellen Aufbau gemessen wurden.^[177] Buchweizenpflanzen sind in der Lage, Citronensäure und Oxalsäure zur Aluminiumkomplexbildung einzusetzen und damit das Aluminium zu detoxifizieren.^[286, 287] Die Messungen wurden unter Verwendung einer zusätzlichen Vorsäule (2x30 mm) sowie einer Trenntemperatur von 5°C durchgeführt. Dabei ist zu beachten, dass sich die Verwendung einer Vorsäule für die Auswertung von dynamischen Chromatogrammen als ungeeignet herausgestellt hat. Der Effekt auf ein dynamisches Chromatogramm ist im Abschnitt 4.6 beschrieben. Es wurde jedoch versucht, eine Auswertung der Messungen vorzunehmen, wodurch nur eine prinzipielle Prüfung der Anwendbarkeit der in dieser Arbeit vorgestellten Methode vorgenommen werden kann.

Zur Simulation der Chromatogramme wurden die Modelllösungen von Aluminium-Citrat-Komplexen und Aluminium-Oxalat-Komplexen der Messung aus dem Jahr 2015 als Referenz verwendet und eine optimale Anpassung der Chromatogramme unter Berücksichtigung der dynamischen Prozesse nach den Gleichungen 101 und 102 (Seite 209) durchgeführt. Dadurch kann das Simulationsmodell (Retentionszeiten, Reaktionsgeschwindigkeiten, Peakparameter) an die chromatographischen Bedingungen der Messungen angepasst werden. Die jeweiligen Chromatogramme sind den Abbildungen 5.8.2(a) und (b) zu entnehmen. Dabei fällt auf, dass sich nur eine mäßige Anpassung der Aluminium-Oxalat-Modelllösung erstellen lässt. Dies kann auf die Verwendung der Vorsäule sowie der unbekannten Retentionszeit von Oxalsäure aufgrund des fehlenden Kohlenstoffchromatogramms zurückgeführt werden.

Unter Beibehaltung der bestimmten Peakparameter (Retentionszeiten und Peakbreite) sowie der ermittelten Reaktionsraten wurden die exemplarischen Chromatogramme der Extraktionslösungen von Wurzel, Sprossachse, Blättern und Blüten angepasst, wobei zusätzlich die in Abschnitt 5.5.2 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten des Komplexes $[\text{AlOx}_2\text{Cit}]^{4-}$ (vgl. Gleichung 103 Seite 209) verwendet wurden. Die Proben stammen von Pflanzen, die in Aquakultur gezogen wurden und deren Nährlösung mit Aluminiumsulfat angereichert wurde, sodass eine Akkumulation von Aluminium in den Zellen der Pflanze erfolgte.^[177] Für die Anpassungen wurden ausschließlich die Startkonzentrationen der Komplexe sowie der

Citronensäure und Oxalsäure verändert. Die Messdaten und die angepassten Simulationen sind in der Abbildung 5.8.2(c)-(f) dargestellt. Zusätzlich sind zum Vergleich die hypothetischen Chromatogramme abgebildet, die sich ergeben würden, wenn die Analyten wären der Separation inert wären.

Die guten Anpassungen belegen, dass die Auswertung dynamischer Chromatogramme für die Aluminium-Speziesbestimmung in Realproben geeignet ist und ein großes Potential zeigt. Das Signal, welches in der früheren Arbeit^[177] nicht zugeordnet werden konnte, entspricht dem heteroleptischen Komplex $[\text{AlOx}_2\text{Cit}]^{4-}$. Auffällig ist zudem die schlechte Übereinstimmung der Signale für den Komplex $[\text{AlOx}_2]^-$ von Simulation und gemessenem Chromatogramm des Extraktes der Blätter in der Abbildung 5.8.2(e). Eine falsche Annahme der Retentionszeit für die Oxalsäure ist eine Möglichkeit für diese Beobachtung, jedoch kann eine weitere unbekannte Aluminiumspezies in der Probe als Ursache nicht ausgeschlossen werden.

Zur weiteren Überprüfung der Richtigkeit müssten allerdings unter gleichen chromatographischen Bedingungen die Modelllösungen (auch jene, die den Komplex $[\text{AlOx}_2\text{Cit}]^{4-}$ enthalten) zur „Kalibrierung“ der Simulation verwendet werden und zusätzlich eine Bestimmung der Retentionszeit und Konzentration von Citronensäure und Oxalsäure durch Messung des Kohlenstoffsignals erfolgen.

Trotzdem ist eine grobe Interpretation der Messdaten möglich und es lassen sich die prozentualen Aluminiumspeziesanteile aus den Chromatogrammen exemplarisch ermitteln. Die Ergebnisse dazu sind in der Abbildung 5.8.1 dargestellt und zeigen die ermittelten prozentualen Spezieszusammensetzungen der einzelnen Pflanzenbestandteile im Vergleich. Dabei wird deutlich, dass in den Blättern des Buchweizens ausschließlich Aluminiumkomplexe mit Oxalsäureliganden akkumuliert werden, wogegen in den anderen Regionen auch Citronensäure bei der Komplexierung von Aluminium in geringen Mengen beteiligt ist.

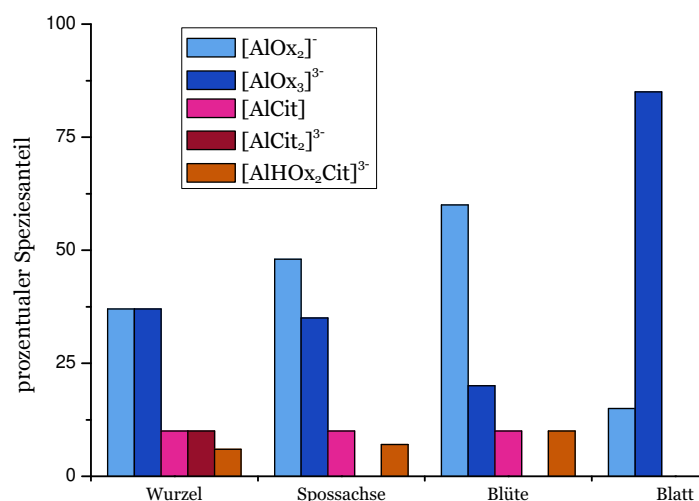
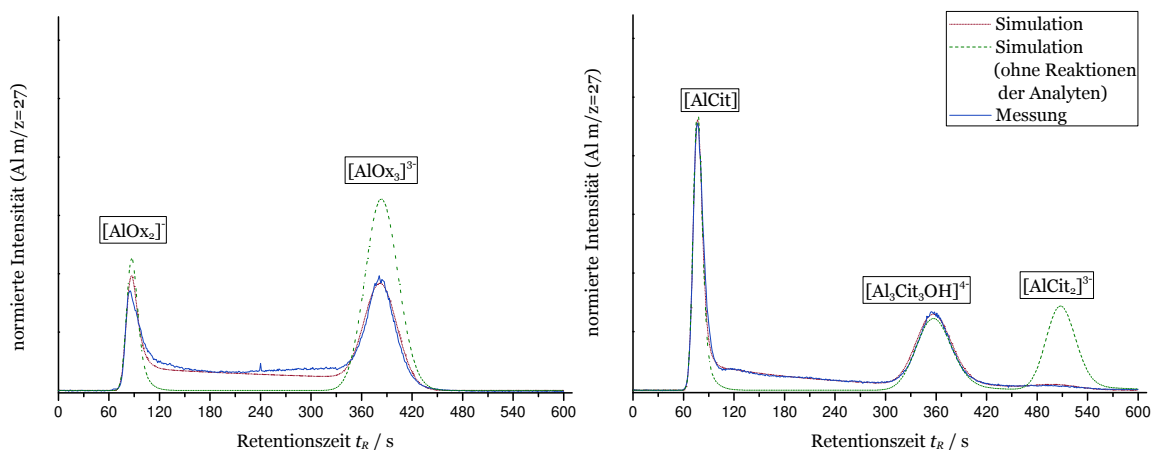
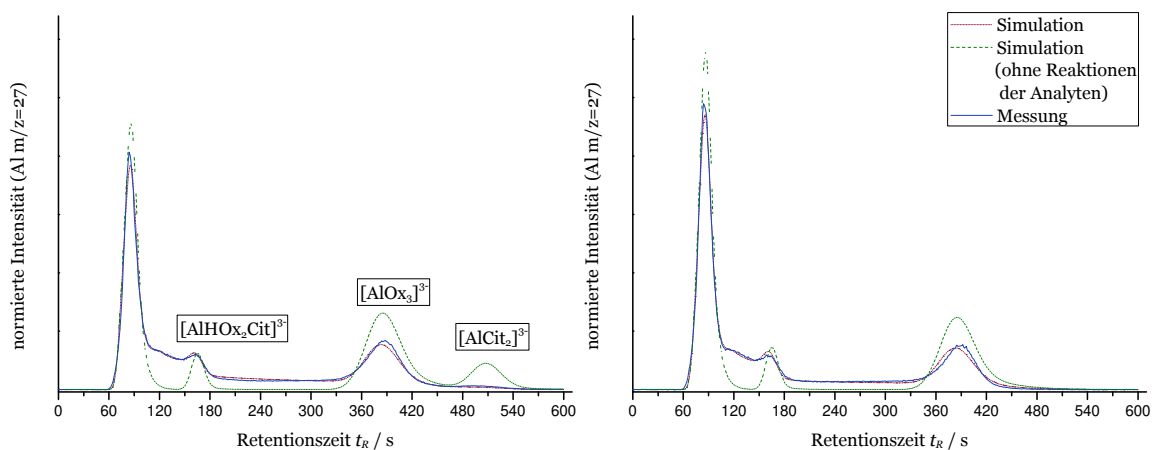


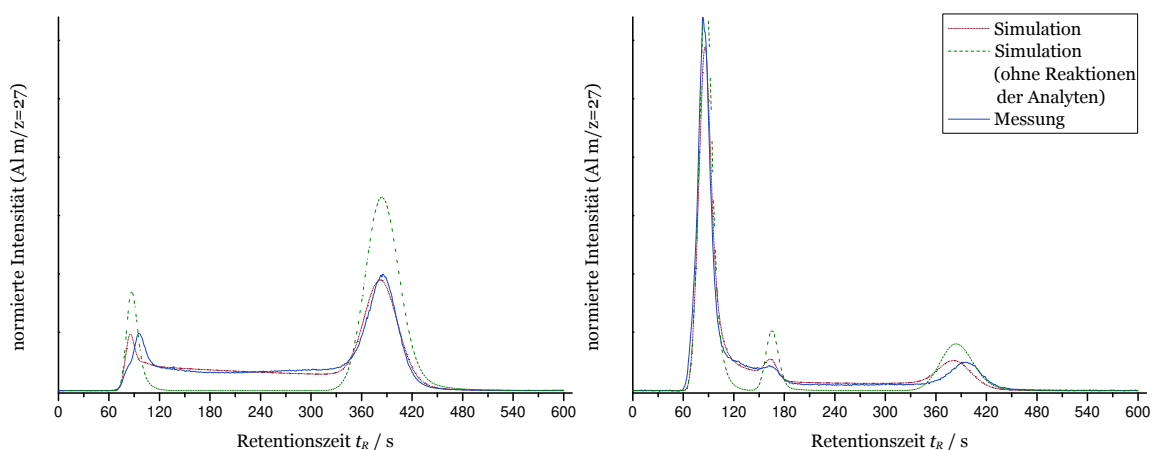
Abbildung 5.8.1: Exemplarisch bestimmte prozentuale Aluminiumspeziesanteile in der Wurzel, Sprossachsen, Blatt und Blüte des Buchweizens nach 6 Tagen mit Al_2SO_4 ($0,4 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Al^{3+}) in der Nährlösung.



(a) Modelllösung Al:Ox Stoffmengenverhältnis 1:10 (b) Modelllösung Al:Cit Stoffmengenverhältnis 1:10



(c) Buchweizen Wurzel (d) Buchweizen Sprossachse



(e) Buchweizen Blätter (f) Buchweizen Blüten

Abbildung 5.8.2: Vergleich von Simulation und Messung (a) einer Modelllösung Al:Ox 1:10, (b) Modelllösung Al:Cit 1:10 sowie exemplarische Buchweizenextrakte von (c) Wurzel, (d) Sprossachse, (e) Blättern und (f) Blüten. Zusätzlich werden hypothetische Chromatogramme ohne Reaktionen der Analyten während der Trennung gezeigt.^[177]

Messparameter: Trennsäule STAR ION A300 2x100 mm Vorsäule 2x30 mm; Flussrate $0,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$; Eluent: $70 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 pH 4; Trenntemperatur 5°C ; Injektionsvolumen $10 \mu\text{L}$; Detektor ICP-MS $m/z=27$, Systemtzeit 29 s (abgezogen).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte ein Skript auf der Basis von PYTHON entwickelt werden, welches das Verhalten reaktiver Analyten beliebiger Anzahl und Reaktionsordnung während der chromatographischen Trennung simuliert und die daraus resultierenden Chromatogramme berechnet. Dadurch ist eine universell einsetzbare Methode gegeben, dynamische Chromatogramme auszuwerten. Somit können Probenzusammensetzungen und kinetische Informationen von auf der Zeitskala der Chromatographie labilen Proben ermittelt werden. Eine wichtige Grundvoraussetzung dafür ist die Verwendung eines Detektors, der eine speziesunabhängige Kalibrierung ermöglicht, wie es mit dem verwendeten ICP-MS gegeben ist, da für nicht inerte Standards eine Kalibrierung oft nicht möglich ist. Wenn die speziesabhängigen Empfindlichkeiten ermittelt werden können, können auch Detektoren, wie z.B. das ESI-MS, für die dynamische Chromatographie eingesetzt werden.

Die Methode konnte am Modellsystem des Zerfalls des Komplexes $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ auf einer Anionentrennsäule erfolgreich getestet werden, wodurch Bestimmungen der Spezieszusammensetzungen der Testlösungen ermöglicht wurden. Wie erwartet zeigten die chromatographischen Parameter, wie z.B. die verwendete Säulenlänge, die Flussrate des Eluenten, das Injektionsvolumen sowie die Probenzusammensetzung keinen Einfluss auf die über das Simulationsskript bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten der Zerfallsreaktion. Durch höhere Trenntemperaturen konnte die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert werden und es konnte die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem EYRING-Plot bestimmt werden.

Für verschiedene Eluentkonzentrationen des verwendeten Ammoniumnitrateluenten ergaben sich jedoch signifikant unterschiedliche Reaktionsraten, die sich nicht auf eine veränderte Ionenstärke des Eluenten sondern auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen in der stationären und mobilen Phase des Trennsystems zurückführen ließen. Der Beweis dafür konnte durch Stopped-Flow-Experimente in der Eluentmatrix erbracht werden.

Aus dieser Erkenntnis heraus ergibt sich, dass zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten über die dynamische Chromatographie aufwendige Eluentvariationen durchgeführt werden müssen, um die für viele biologische und umweltanalytische Fragestellungen wichtigen Reaktionsraten in Lösung ermitteln zu können. Zusätzlich sind bei den untersuchten Reaktionen der Komplexe pH-Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten zu messen, die dadurch auf mehrere parallel ablaufende Reaktionen schließen lassen.

Für die Bestimmung der Spezieszusammensetzungen unbekannter Proben sind jedoch die Reaktionsgeschwindigkeiten in Lösung nicht nötig. Es genügt, die im verwendeten chromatographischen System beobachteten Reaktionsraten über Modelllösungen zu bestimmen und für die Auswertungen der Chromatogramme unbekannter Proben anzuwenden.

Für Modelllösungen aus Aluminium und Oxalsäure, die den Komplex $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ enthielten, konnten mittels der Simulation die beobachteten Chromatogramme nur dann korrekt beschrieben werden, wenn zusätzlich zur Komplexzerfallsreaktion eine bimolekulare Bildungsreaktion der Edukte $[\text{AlOx}_2]^-$ und Oxalsäure im Simulationsmodell Berücksichtigung fand. Der Effekt

einer bimolekularen Reaktion auf das Chromatogramm äußert sich dabei in einem Pseudo-Doppelpeak bzw. einem „Grabens“ im Chromatogramm an der Stelle der Retentionszeit des Liganden. Dieser seltene chromatographische Effekt konnte theoretisch mit Hilfe des Simulationsskriptes eingehend beleuchtet werden. Für die Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion des Komplexes $[\text{AlOx}_3]^{3-}$ zeigte sich nur ein geringer Unterschied zwischen der mobilen und stationären Phase des chromatographischen Systems, wodurch auf gleiche bzw. sehr ähnliche Reaktionsmechanismen in der mobilen und stationären Phase geschlossen werden kann. Zusätzlich zeigte sich eine lineare Abhängigkeit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit von der Protonenkonzentration des Eluenten. Somit konnten zwei Teilreaktionen für den Komplexzerfall identifiziert werden (vgl. Tabelle 6.0.1).

Das Simulationsskript konnte auch dahingehend angepasst werden, um die dynamischen Chromatogramme nachvollziehen zu können, die bei einer bimolekularen Reaktion eines Analyten mit einem im Eluenten enthaltenen Reaktanten gemessen werden können. Oft vereinfacht sich die beobachtbare Reaktion dadurch zu einer Pseudo-unimolekularen Reaktion. Für den Fall der Injektion von Aluminium unter Verwendung eines Eluenten mit Oxalsäure ist jedoch die Vereinfachung nicht möglich, da der Verbrauch der Oxalsäure entscheidend ist, wie gezeigt werden konnte.

Der Aluminiumkomplex $[\text{AlCit}_2]^{3-}$, der ebenfalls durch entsprechende Modelllösungen chromatographisch untersucht wurde, zeigte ebenfalls dynamische Chromatogramme bei der anionenchromatographischen Trennung. Die gemessenen Chromatogramme konnten mit einem kinetischen Modell des unimolekularen Komplexzerfalls und einer bimolekularen Komplexbildung mit den Edukten $[\text{AlCit}]$ und Citronensäure über die Simulation nachvollzogen und ausgewertet werden. Für die Zerfallsreaktion von $[\text{AlCit}_2]^{3-}$ zeigte sich eine besonders große Diskrepanz zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit in der mobilen und in der stationären Phase. Die Reaktion in der mobilen Phase zeigt sich um einen Faktor von rund 50 schneller als in der stationären Phase. Über Messungen mit einer Trennsäule höherer Austauscherkapazität ließen sich vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeiten in der mobilen Phase bestimmen. In der stationären Phase wurden jedoch geringere Raten gemessen. Diese Ergebnisse bestätigten nochmals die Richtigkeit der Annahme, dass unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten in der mobilen und stationären Phase vorliegen. Zusätzlich konnte dadurch gezeigt werden, dass der Einfluss der Eluentkonzentration und damit der Ionenstärke der Reaktionsmatrix nur geringfügig ist.

Die beobachteten Reaktionsraten der Komplexe zeigten sich stark abhängig vom pH-Wert. Mit dem pH-Wert des Eluenten, die die Reaktionsmatrix darstellt, verändern sich einerseits im hohen Maße die Retentionszeiten der Analyten und andererseits führt schon eine geringe Änderung des pH-Wertes zu einer Verschiebung der Reaktionsgeschwindigkeit in einen Bereich außerhalb der detektierbaren Zeitskala der dynamischen Chromatographie. Aus diesem Grund sind die pH-Abhängigkeiten der untersuchten Reaktionen nur in einem kleinen Bereich sicher zu erfassen, wodurch der Einfluss von Protonen auf die jeweiligen Reaktionen nicht statistisch gesichert festzustellen ist. Gleichwohl ist es jedoch möglich Trends abzuschätzen.

Durch das Vorliegen von mehreren verschiedenen Carbonsäureliganden in Realproben wurden auch Modelllösungen von Aluminiumkomplexen mit Citronensäure und Oxalsäure untersucht. Dabei zeigte sich, dass neben den bekannten homoleptischen Komplexen die Spezies $[\text{AlCit}(\text{Ox})_2]^{4-}$ gebildet wird, die ebenfalls einer bimolekularen Bildung und einer unimolekularen Zerfallsreaktion während der Trennung unterliegt (vgl. Tabelle 6.0.1).

Tabelle 6.0.1: In dieser Arbeit bestimmte Geschwindigkeitskonstanten/Reaktionsraten der Komplexbildung und des Komplexzerfalls bei 20°C.

Reaktion	$k_{298\text{K}}$	
	diese Arbeit	Literatur
$[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-} \rightarrow [\text{Al}(\text{edta})]^{-} + \text{F}^{-}$	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	–
$[\text{Al}(\text{edta})]^{-} + \text{F}^{-} \rightarrow [\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$	$2,7 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	$20,7 \pm 0,3 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$ [224]
$[\text{Al}(\text{edta})]^{-} + \text{HF} \rightarrow [\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-} + \text{H}^{+}$	$162 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	$407 \pm 93 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$ [224]
$[\text{AlOx}_3]^{3-} \rightarrow [\text{AlOx}_2]^{-} + \text{Ox}^{2-}$	$7,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$1) 10 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [156]
$[\text{AlOx}_3]^{3-} + \text{H}^{+} \rightarrow [\text{AlOx}_2]^{-} + \text{HOx}^{-}$	$6 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	$1) 50 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$ [156]
$[\text{AlOx}_2]^{-} + \text{Ox}^{2-} \rightarrow [\text{AlOx}_3]^{3-}$	$20 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	–
$[\text{AlCit}_2]^{3-} \rightarrow [\text{AlCit}] + \text{Cit}^{3-}$	$2) 0,09 \text{ s}^{-1}$	–
$[\text{AlCit}] + \text{Cit}^{3-} \rightarrow [\text{AlCit}_2]^{3-}$	$2) 38 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	–
$[\text{AlCitOx}_2]^{4-} \rightarrow [\text{AlOx}_2]^{-} + \text{Cit}^{3-}$	$2) 0,03 \text{ s}^{-1}$	–
$[\text{AlOx}_2]^{-} + \text{Cit}^{3-} \rightarrow [\text{AlCitOx}_2]^{4-}$	$2) 100 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	–
$\text{Al}^{3+} + \text{F}^{-} \rightarrow [\text{AlF}]^{2+}$	–	$1,55 \pm 0,35 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$ [186]
$[\text{AlF}]^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{F}^{-}$	$3) 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$2) 1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [240]
$[\text{AlF}]^{2+} + \text{HF} \rightarrow [\text{AlF}_2]^{+} + \text{H}^{+}$	$15 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	–
$[\text{AlF}_2]^{+} \rightarrow [\text{AlF}]^{2+} + \text{F}^{-}$	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$2) 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [240]
$[\text{AlF}_2]^{+} + \text{H}^{+} \rightarrow [\text{AlF}]^{2+} + \text{HF}$	$0,35 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	–
$[\text{AlF}_2]^{2+} + \text{F}^{-} \rightarrow [\text{AlF}_3]$	$2) 250 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	–
$[\text{AlF}_3] \rightarrow [\text{AlF}_2]^{+} + \text{F}^{-}$	$2) 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	–

¹⁾ 324 K pH 4,0; ²⁾ pH 4,0; ³⁾ 333 K pH 1,5.

Aufgrund der Simulation der gemessenen dynamischen Chromatogramme konnten für alle Modelllösungen die Spezieszusammensetzungen der jeweiligen Aluminiumkomplexe ermittelt werden, die sehr gut mit den thermodynamischen Erwartungen übereinstimmten. Im Falle der Modelllösungen mit Citronensäure- und Oxalsäure-Liganden war dieser Abgleich wegen der unbekannten Komplexbildungskonstante des Komplexes $[\text{AlCit}(\text{Ox})_2]^{4-}$ nicht möglich.

In der Tabelle 6.0.1 sind die in dieser Arbeit aus den dynamischen Chromatogrammen bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten eingetragen und, wenn bekannt, den Literaturwerten gegenübergestellt.

Daraus ableitend sollte sich das vorgestellte Simulationsverfahren eignen, um die Zusammensetzung von labilen Aluminiumspezies in unbekannten Proben zu ermitteln. Dies konnte exemplarisch an dynamischen Chromatogrammen der Aluminiumspezies in den Pflanzenextrakten des Buchweizens aus einer vorangegangenen Arbeit bestätigt werden.

Des Weiteren konnten Reaktionen von Aluminium-Fluorid-Komplexen untersucht werden, wobei eine Anpassung der Chromatogramme der kationenchromatographischen Trennung von $[\text{AlF}]^{2+}$, $[\text{AlF}_2]^+$ und $[\text{AlF}_3]$ nur bis zu einer Trenntemperatur von 30°C mit den gewählten kinetischen Modellen erfolgreich möglich war. Dies deutet darauf hin, dass zusätzliche unbekannte Reaktionen während der Trennung ablaufen, die nicht durch die Simulation berücksichtigt wurden.

Eine bessere Separation der Komplexe konnte auf einer zwitterionischen Trennsäule erreicht werden. Die erhaltenen Chromatogramme ließen sich mit den berücksichtigten Reaktionen bestens simulieren, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilreaktionen bestimmt werden konnten (vgl. Tabelle 6.0.1). Unter den gegebenen Bedingungen zeigte sich ein großer Einfluss einer bimolekularen Komplexbildung während der Trennung. Dabei konnte durch das Simulationsskript die Retentionszeit von HF, welches ein Edukt in der bimolekularen Reaktion darstellt, korrekt vorhergesagt werden.

Das verwendete modulare Simulationsskript zur Auswertung dynamischer Chromatogramme zeigt sich als nützliches Werkzeug zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten in dynamischen Chromatogrammen und lässt sich universell einsetzen. Besonders für Reaktionen, die nicht mittels dynamischer NMR-Spektrometrie erfasst werden können und für die klassischen Isolationsmethoden ungeeignet sind, stellt das Verfahren eine praktische Alternative dar.

Das vorgestellte Verfahren erscheint sehr erfolgversprechend für kinetische Untersuchungen von weiteren labilen Aluminiumkomplexen, wie z.B. Aluminium(III)-acetylacetonat, dessen Zerfallsgeschwindigkeit auch auf der Zeitskala der Chromatographie zu erwarten ist.^[288–290] Auch ließe sich untersuchen, in welchem Maße der Chelatligand einen Einfluss auf den Bindungsbruch zwischen Aluminium und Fluor im Komplex ausübt, wenn analoge Komplexe zum $[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$ hinsichtlich ihrer Zerfallsgeschwindigkeit untersucht werden.

Durch die besonderen Elutionsreihenfolgen in der Zwitterionenchromatographie könnten die bimolekularen Komplexbildungsreaktionen, die bei den Modelllösungen von Aluminium und

Oxalsäure bzw. Citronensäure beobachtet wurden, möglicherweise genauer charakterisiert werden. Zusätzlich stellt sich die Frage, ob die bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit in der stationären Phase des chromatographischen Systems eine Information über das Austauscher-material selbst trägt.

7 Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 7.1.1: Verwendete Chemikalien.

Chemikalien	Reinheit	Hersteller
Eisen(III)chlorid	p.a.	MERCK
Natriumthiocyanat	p.a.	RIEDEL-DE HAËN
Ethylendiamintetraacetat Dinatriumsalz Dihydrat	p.a.	MERCK
Natriumfluorid	p.a.	RIEDEL-DE HAËN
Aluminium(III)nitrat- Nonahydrat	p.a.	MERCK
Citronensäure	p.a.	FLUKA
Oxalsäure-Dihydrat	p.a.	FLUKA
Natriumoxalat	p.a.	MERCK
Ammoniumhydroxid- Lösung	p.a. 25%ig	FLUKA
Salpetersäure	suprapur	BASF SE
Fluorescein	–	unbekannt
Borsäure	p.a.	FLUKA
Reinstwasser	$\leq 0,054 \mu\text{S}$	MILLIPORE

7.2 Verwendete Geräte

Tabelle 7.2.1: Verwendete Geräte.

Gerät	Typ	Hersteller
HPLC Pumpe	1260 INFINITY ISO PUMP G1310B	AGILENT
Autosampler	1200 SERIES ALS G1329A	AGILENT
Säulenofen	1260 INFINITY TCC G1316A	AGILENT
Entgaser	DEGASYS POPULAIRE <i>Economy Degasser</i>	CHROM TECH
ICP-MS	ICP-MS 7900 MicroMist Agilent: U-series; SCOTT-Sprühkammer MassHunter 4.2	AGILENT
ESI-MS	Agilent LC/MSD 1100 Series G1946D	AGILENT
pH-Meter	Präzisions-pH-Meter E510 pH-Meter 744	METROHM METROHM
Waagen	Ohaus explorer® AutoCal™ Kern 770	OHAUS KERN & SOHN
HPLC-Pumpen	METROHM 709 IC Pump MagicNet	METROHM
Flussmesser	Digital Flowmeter 4048	ALLTECH
UV/Vis Detektor	844 Compact IC	METROHM
UV/Vis Detektor	1100 G1314A VWD	AGILENT
2x HPLC-Pumpe (stopped-flow)	709 IC Pump	METROHM
6-Wege-Ventil		VIAG AG
Säulenofen	1100 G1316A	AGILENT
UV/Vis-Spektrometer	DR6000	HACH
PC für Simulationen	CPU Intel® Core™ i3-4130 3,40 GHz 4 GB Arbeitsspeicher	

7.3 Verwendete Standardparameter des ICP-MS

Tabelle 7.3.1: Verwendete Standardparameter für den ICP-MS Detektor.

Parameter	Wert
Leistung	1550 W
Zerstäubergas	1,03 L·min ⁻¹
Plasmagas	17 L·min ⁻¹
Hilfsgas	1 L·min ⁻¹
Integrationszeit	0,1 s

7.4 Verwendete chromatographische Trennsäulen

Tabelle 7.4.1: Verwendete Trennsäulen.

Retentionsmechanismus	Name	Dimension
Anionenaustauscher (2x)	Phenomenex Star-Ion™ A300	2x100 mm
Anionenaustauscher (2x)	Phenomenex Star-Ion™ A300	2x 30 mm
Anionenaustauscher	METROHM METROSEP CARB 2	2x100 mm
Kationenaustauscher	HAMILTON PRP-X200	2,1x150 mm
Zwitterionen ^[276]	Sulfobetain austauscher (SB3)* von NEHLES synthetisiert	4,1x100 mm

*Mit 1-Sulfonsäure-4-trimethylammonium)-1-(4-vinylbenzyl)-propan funktionalisiertes Poly-Divinylbenzol-Ethylvinylbenzol.

7.5 Allgemeiner Versuchsaufbau für die dynamische Chromatographie

Für alle in dieser Arbeit gemessenen Chromatogramme mit ICP-MS Detektion wurde eine AGILENT-HPLC 1200 gekoppelt mit einem AGILENT ICP-MS 7900 eingesetzt. Die Systemtotzeit der Anlage beträgt 16 s (Totvolumen rund 50 µL). In allen gezeigten Chromatogrammen wurde die Retentionszeitachse um die Systemtotzeit korrigiert. Es wurden für die Chromatographie PEEK-Trennsäulenkörper und PEEK-Kapillaren eingesetzt. Die Kapillaren der HPLC zwischen Hochdruckpumpe und Säulenofen sowie der Säulenofen selbst bestehen aus Edelstahl. Als Totzeitmarker wurde auf den Anionenaustauschern Borsäure eingesetzt (ICP-MS m/z=11). Soweit nicht anders angegeben, wurde ein Injektionsvolumen von 10 µL verwendet.

7.6 Eluenten und Modelllösungen

Für die Herstellung der Eluenten wurde die entsprechende Menge konzentrierter Salpetersäure (68%) zu 95% der benötigten Menge Reinstwasser zugegeben und der pH-Wert mit Ammoniak entsprechend eingestellt. Die Lösung wurde anschließend wie benötigt verdünnt und der pH-Wert nochmals kontrolliert und wenn nötig nachjustiert.

Die Aluminiumkomplexlösungen wurden aus Stammlösungen von Aluminiumnitrat, Dinatriumoxalat, Citronensäure, Ethylendiamintetraacetat, Natriumfluorid angesetzt und mit 95% der benötigten Menge an Wasser bzw. Ammoniumnitrat-Eluent aufgefüllt. Der pH-Wert wurde mit Ammoniak bzw. Salpetersäure eingestellt und anschließend wie benötigt verdünnt und der pH-Wert nochmals kontrolliert und, wenn nötig, nachjustiert.

Tabelle 7.6.1: Verwendete Modelllösungen für das Al-edta-F Komplexsystem ($10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 ; pH = 4).

Nr.	Name	Konzentration Al / $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	rel. molarer Anteil zu Al edta	Anteil zu Al F
1	1:1,05:0,1	9,839	1,057	0,099
2	1:1,05:0,5	9,837	1,061	0,506
3	1:1,05:1	10,121	1,037	0,983
4	1:1,25:1	10,052	1,241	1,024
5	1:0,50:0	10,171	0,484	–
6	1:1,05:0	9,869	1,033	–
7	1:1,25:0	11,798	1,241	–
8	1:1,50:0	10,329	1,696	–
9	1:1,25:1	5,046	1,246	0,983
10	1:1,25:1	19,943	1,251	0,996

Tabelle 7.6.2: Verwendete Reaktionslösungen für das Al-edta-F Komplexsystem der Stopped-Flow-Messungen ($10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3).

Nr.	pH-Wert	Name	Konzentration / $\frac{\text{mmol}}{\text{kg}}$		
			Al	edta	F
1	3,0	Al(edta)	0,748	0,781	–
2	3,0	F	–	–	0,741
3	3,5	Al(edta)	0,742	0,776	–
4	3,5	F	–	–	0,738
5	4,0	Al(edta)	0,740	0,772	–
6	4,0	F	–	–	0,757
7	4,5	Al(edta)	0,751	0,780	–
8	4,5	F	–	–	0,754
9	5,0	Al(edta)	0,781	0,814	–
10	5,0	F	–	–	0,797

Tabelle 7.6.3: Verwendete Modelllösungen für das Al-Ox-Komplexsystem ($50 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 ; pH = 4).

Nr.	Name	Konzentration	Stoffmengenanteil
		Al / $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	Ox zu Al
1	1:0	10,074	–
2	1:4	9,762	4,01
3	1:5	10,028	5,00
4	1:6	9,989	6,01
5	1:7	9,991	6,96
6	1:8	9,963	7,98
7	1:9	9,829	9,12
8	1:10	9,986	9,96

Tabelle 7.6.4: Verwendete Reaktionslösungen für das Al-Ox-Komplexsystem der Stopped-Flow-Messungen ($50 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 ; pH = 4).

Nr.	Name	Konzentration	
		Al / $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	$\frac{\text{mmol}}{\text{kg}}$
1	Al	19,998	0,741
2	Oxalsäure	66,57	7,395

Tabelle 7.6.5: Verwendete Modelllösungen für das Al-Cit-Komplexsystem ($50 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 ; pH = 4).

Nr.	Name	Konzentration Al / $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	Stoffmengenanteil Cit zu Al
1	1:2	10,296	1,925
2	1:6	10,115	5,916
3	1:8	10,236	7,830
4	1:10	10,162	9,761
5	1:12,5	10,063	12,487
6	1:15	10,162	14,640
7	1:20	10,293	19,396
8	1:30	9,129	29,409

Tabelle 7.6.6: Verwendete Modelllösungen für das Al-Ox-Cit-Komplexsystem ($50 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 ; pH = 4).

Nr.	Name	Konzentration Al / $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	rel. molarer Anteil zu Al Cit	Ox
1	1:10:0	9,899	10,019	–
2	1:9:1	9,777	8,932	0,992
3	1:8:2	9,999	7,103	1,975
4	1:7:3	9,836	6,958	2,979
5	1:6:4	9,921	5,972	3,987
6	1:5:5	10,039	4,979	4,978
7	1:4:6	9,972	3,992	5,983
8	1:3:7	10,078	2,947	6,897
9	1:2:8	10,014	1,985	7,962
10	1:1:9	9,986	0,999	8,965
11	1:0:10	9,978	–	9,984

Tabelle 7.6.7: Verwendete Modelllösungen zur Untersuchung des Al-F-Komplexsystems ($30 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 ; pH = 4).

Nr.	Name	Konzentration Al / $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	rel. molarer Anteil zu Al F
1	1:2,0	10,132	2,054
2	1:2,5	10,774	2,252
3	1:2,6	9,945	2,635
4	1:3,0	9,984	3,029
5	1:3,5	9,977	3,538
6	1:4,0	8,650	4,224

Tabelle 7.6.8: Verwendete Modelllösungen zur Untersuchung des Al-F-Komplexsystems ($30 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ NH_4NO_3 ; $\text{pH} = 2$).

Nr.	Name	Konzentration	rel. molarer Anteil zu Al
		Al / $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	F
1	1:0,5	9,945	0,516
2	1:1,0	9,987	0,982
3	1:2,0	10,003	1,931
4	1:3,5	10,150	3,474
5	1:5,0	9,987	4,835
6	1:10,0	9,783	9,696

8 Literatur

- [1] G. E. P. Box, „Science and Statistics“, *Journal of the American Statistical Association* **1976**, *71*, 791–799, DOI 10.1080/01621459.1976.10480949.
- [2] B. Mitrović, R. Milačić, „Speciation of aluminium in forest soil extracts by size exclusion chromatography with UV and ICP-AES detection and cation exchange fast protein liquid chromatography with ETAAS detection“, *Science of The Total Environment* **2000**, *258*, 183–194, DOI 10.1016/s0048-9697(00)00569-6.
- [3] Z. Chen, G. Owen, M. Megharaj, R. Naidu, „Speciation of Zn-aminopolycarboxylic complexes by electrospray ionization mass spectrometry and ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry“, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2009**, *23*, 419–424, DOI 10.1002/rcm.3897.
- [4] O. Mestek, J. Polák, R. Koplík, J. Komínková, J. Šantrůček, M. Kodíček, F. Kvasnička, „Analysis of element species fractions in buckwheat and amaranth flours by SEC/ICP-MS and MALDI-MS“, *European Food Research and Technology* **2006**, *225*, 895–904, DOI 10.1007/s00217-006-0499-2.
- [5] G. E. Batley, S. C. Apte, „Elemental Speciation in Waters, Sediments, and Soils“, **2017**, DOI 10.1016/b978-0-12-409547-2.14264-7.
- [6] K. Falk, H. Emons, „Speciation of arsenic compounds by ion-exchange HPLC-ICP-MS with different nebulizers“, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2000**, *15*, 643–649, DOI 10.1039/b001024n.
- [7] S. Neubauer, A. Rugova, D. B. Chu, H. Drexler, A. Ganner, M. Sauer, D. Mattanovich, S. Hann, G. Koellensperger, „Mass spectrometry based analysis of nucleotides, nucleosides, and nucleobases—application to feed supplements“, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2012**, *404*, 799–808, DOI 10.1007/s00216-012-6170-9.
- [8] D. Ellingson, R. Zywicki, D. Sullivan, „Analytical Method for the Determination of Various Arsenic Species in Rice, Rice Food Products, Apple Juice, and Other Juices by Ion Chromatography-Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry“, *Journal of AOAC International* **2014**, *97*, 1670–1681, DOI 10.5740/jaoacint.14-047.
- [9] C. F. Harrington, R. Clough, S. J. Hill, Y. Madrid, J. F. Tyson, „Atomic Spectrometry Update: review of advances in elemental speciation“, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2015**, *30*, 1427–1468, DOI 10.1039/c5ja90028j.
- [10] M. M. Nearing, I. Koch, K. J. Reimer, „Complementary arsenic speciation methods: A review“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2014**, *99*, 150–162, DOI 10.1016/j.sab.2014.07.001.
- [11] M.-L. Chen, L.-Y. Ma, X.-W. Chen, „New procedures for arsenic speciation: A review“, *Talanta* **2014**, *125*, 78–86, DOI 10.1016/j.talanta.2014.02.037.

- [12] E. M. Hamilton, S. D. Young, E. H. Bailey, M. J. Watts, „Chromium speciation in foodstuffs: A review“, *Food Chemistry* **2018**, *250*, 105–112, DOI 10.1016/j.foodchem.2018.01.016.
- [13] L. Guidotti, S. Q. Abad, P. Rodríguez-González, J. I. G. Alonso, G. M. Beone, „Quantification of Cr(VI) in soil samples from a contaminated area in northern Italy by isotope dilution mass spectrometry“, *Environmental Science and Pollution Research* **2015**, *22*, 17569–17576, DOI 10.1007/s11356-015-4963-z.
- [14] F. A. Dunand, L. Helm, A. E. Merbach, „Solvent Exchange on Metal Ions“, *Advances in Inorganic Chemistry* **2003**, *54*, 1–69, DOI 10.1016/s0898-8838(03)54001-6.
- [15] T. Kowall, P. Caravan, H. Bourgeois, L. Helm, F. P. Rotzinger, A. E. Merbach, „Interpretation of Activation Volumes for Water Exchange Reactions Revisited: AbInitioCalculations for Al^{3+} , Ga^{3+} , and In^{3+} , and New Experimental Data“, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 6569–6577, DOI 10.1021/ja980571f.
- [16] C. Winter, „Untersuchungen zur Anwendbarkeit der online-Kopplung IC-ICP-(AES, MS) zur Ermittlung thermodynamischer und kinetischer Daten des Zerfalls von Metall-Ligand-Komplexen“, *Dissertation Philipps-Universität Marburg* **2015**.
- [17] E. Bojórquez-Quintal, C. Escalante-Magaña, I. Echevarría-Machado, M. Martínez-Estévez, „Aluminum, a Friend or Foe of Higher Plants in Acid Soils“, *Frontiers in Plant Science* **2017**, *8*, 1767, DOI 10.3389/fpls.2017.01767.
- [18] D. Brodbeck, F. Broghammer, J. Meisner, J. Klepp, D. Garnier, W. Frey, J. Kästner, R. Peters, „Ein Aluminium-Fluorid-Komplex mit gekoppelter Ammonium-Einheit als außergewöhnlich aktiver kooperativer Katalysator in der asymmetrischen Carboxycyanierung von Aldehyden“, *Angewandte Chemie* **2017**, *129*, 4115–4119, DOI 10.1002/ange.201612493.
- [19] D. Singh, V. Nishal, S. Bhagwan, R. K. Saini, I. Singh, „Electroluminescent materials: Metal complexes of 8-hydroxyquinoline - A review“, *Materials & Design* **2018**, *156*, 215–228, DOI 10.1016/j.matdes.2018.06.036.
- [20] W. J. McBride, R. M. Sharkey, D. M. Goldenberg, „Radiofluorination using aluminum-fluoride (Al^{18}F)“, *EJNMMI Research* **2013**, *3*, 36, DOI 10.1186/2191-219x-3-36.
- [21] C. Fersing, A. Bouhrel, C. Cantelli, P. Garrigue, V. Lisowski, B. Guillet, „A Comprehensive Review of Non-Covalent Radiofluorination Approaches Using Aluminum [^{18}F]fluoride: Will [^{18}F]AlF Replace ^{68}Ga for Metal Chelate Labeling?“, *Molecules* **2019**, *24*, 2866, DOI 10.3390/molecules24162866.
- [22] L. S. Ettre, „Nomenclature for chromatography (IUPAC Recommendations 1993)“, *Pure and Applied Chemistry* **1993**, *65*, 819–872, DOI 10.1351/pac199365040819.
- [23] M. Schulte, J. Strube, „Preparative enantioseparation by simulated moving bed chromatography“, *Journal of Chromatography A* **2001**, *906*, 399–416, DOI 10.1016/s0021-9673(00)00956-0.

- [24] T. Chester, „The combination of partition, size exclusion, and hydrodynamic models in chromatography, and application to bonded phases on porous supports“, *Journal of Chromatography A* **2020**, 461011, DOI 10.1016/j.chroma.2020.461011.
- [25] V. B. D. Marco, G. Bombi, „Mathematical functions for the representation of chromatographic peaks“, *Journal of Chromatography A* **2001**, 931, 1–30, DOI 10.1016/S0021-9673(01)01136-0.
- [26] J. Ståhlberg, „Retention models for ions in chromatography“, *Journal of Chromatography A* **1999**, 855, 3–55, DOI 10.1016/S0021-9673(99)00176-4.
- [27] J. Weiß, *Ionenchromatographie*, Wiley VCH Verlag GmbH, **2001**.
- [28] In *Journal of Chromatography Library*, Bd. 46, (Hrsg.: P. R. H. Paul R. Haddad), Elsevier, **1990**, S. 133–162, DOI 10.1016/S0301-4770(08)61137-9.
- [29] J. E. Madden, M. J. Shaw, G. W. Dicoski, N. Avdalovic, P. R. Haddad, „Simulation and Optimization of Retention in Ion Chromatography Using Virtual Column 2 Software“, *Analytical Chemistry* **2002**, 74, 6023–6030, DOI 10.1021/ac020280w.
- [30] P. Zakaria, G. W. Dicoski, B. K. Ng, R. A. Shellie, M. Hanna-Brown, P. R. Haddad, „Application of retention modelling to the simulation of separation of organic anions in suppressed ion chromatography“, *Journal of Chromatography A* **2009**, 1216, 6600–6610, DOI 10.1016/j.chroma.2009.07.051.
- [31] V. Drgan, M. Novič, M. Novič, „Computational method for modeling of gradient separation in ion-exchange chromatography“, *Journal of Chromatography A* **2009**, 1216, 6502–6510, DOI 10.1016/j.chroma.2009.07.046.
- [32] J. van Deemter, F. Zuiderweg, A. Klinkenberg, „Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography“, *Chemical Engineering Science* **1956**, 5, 271–289, DOI 10.1016/0009-2509(56)80003-1.
- [33] E. Glueckauf, „Theory of chromatography. Part 9. The “theoretical plate” concept in column separations“, *Trans. Faraday Soc.* **1955**, 51, 34–44, DOI 10.1039/TF9555100034.
- [34] J. C. Giddings, H. Eyring, „A Molecular Dynamic Theory of Chromatography“, *The Journal of Physical Chemistry* **1955**, 59, 416–421, DOI 10.1021/j150527a009.
- [35] S. Qamar, N. Akram, A. Seidel-Morgenstern, „Analysis of general rate model of linear chromatography considering finite rates of the adsorption and desorption steps“, *Chemical Engineering Research and Design* **2016**, 111, 13–23, DOI 10.1016/j.cherd.2016.04.006.
- [36] S. Golshan-Shirazi, G. Guiochon, „Comparison of the various kinetic models of non-linear chromatography“, *Journal of Chromatography A* **1992**, 603, 1–11, DOI 10.1016/0021-9673(92)85340-y.
- [37] L. K. Shekhawat, A. S. Rathore, „An overview of mechanistic modeling of liquid chromatography“, *Preparative Biochemistry and Biotechnology* **2019**, 49, 623–638, DOI 10.1080/10826068.2019.1615504.

- [38] M. V. Ernest, R. D. Whitley, Z. Ma, N.-H. L. Wang, „Effects of Mass Action Equilibria on Fixed-Bed Multicomponent Ion-Exchange Dynamics“, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, *36*, 212–226, DOI 10.1021/ie960167u.
- [39] E. von Lieres, J. Andersson, „A fast and accurate solver for the general rate model of column liquid chromatography“, *Computers & Chemical Engineering* **2010**, *34*, 1180–1191, DOI 10.1016/j.compchemeng.2010.03.008.
- [40] A. M. T. Gu, „A General Rate Model of Ion-Exchange Chromatography for Investigating Ion-Exchange Behavior and Scale-up“, *Journal of Microbial & Biochemical Technology* **2014**, *06*, DOI 10.4172/1948-5948.1000147.
- [41] L. Lapidus, N. R. Amundson, „Mathematics of Adsorption in Beds. VI. The Effect of Longitudinal Diffusion in Ion Exchange and Chromatographic Columns“, *The Journal of Physical Chemistry* **1952**, *56*, 984–988, DOI 10.1021/j150500a014.
- [42] H. C. Thomas, „CHROMATOGRAPHY: A PROBLEM IN KINETICS“, *Annals of the New York Academy of Sciences* **1948**, *49*, 161–182, DOI 10.1111/j.1749-6632.1948.tb35248.x.
- [43] A. M. Kuznetsov, H. H. Giraultb, „Reformulating the Kinetic Approach of Column Chromatography for a Single Component“, *Helvetica Chimica Acta* **1997**, *80*, 1176–1182, DOI 10.1002/hlca.19970800415.
- [44] F. Helfferich, „Kinetik des Ionenaustauschs“, *Angewandte Chemie* **1956**, *68*, 693–698, DOI 10.1002/ange.19560682203.
- [45] S. Golshan-Shirazi, G. Guiochon, „Combined effects of finite axial dispersion and slow adsorption desorption kinetics on band profiles in nonlinear chromatography“, *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 6390–6395, DOI 10.1021/j100169a057.
- [46] A. Felinger, A. Cavazzini, F. Dondi, „Equivalence of the microscopic and macroscopic models of chromatography: stochastic–dispersive versus lumped kinetic model“, *Journal of Chromatography A* **2004**, *1043*, 149–157, DOI 10.1016/j.chroma.2004.05.081.
- [47] S. Javeed, S. Qamar, W. Ashraf, G. Warnecke, A. Seidel-Morgenstern, „Analysis and numerical investigation of two dynamic models for liquid chromatography“, *Chemical Engineering Science* **2013**, *90*, 17–31, DOI 10.1016/j.ces.2012.12.014.
- [48] D. U. Staerk, A. Shitangkoon, E. Winchester, G. Vigh, A. Felinger, G. Guiochon, „Use of the equilibrium-dispersive model of nonlinear gas chromatography for the modelling of the elution band profiles in the preparative-scale gas chromatographic separation of enantiomers“, *Journal of Chromatography A* **1996**, *734*, 289–296, DOI 10.1016/0021-9673(96)00058-1.
- [49] K. Horváth, J. N. Fairchild, K. Kaczmarski, G. Guiochon, „Martin-Synge algorithm for the solution of equilibrium-dispersive model of liquid chromatography“, *Journal of Chromatography A* **2010**, *1217*, 8127–8135, DOI 10.1016/j.chroma.2010.10.035.

- [50] A. Cavazzini, M. Remelli, F. Dondi, A. Felinger, „Stochastic Theory of Multiple-Site Linear Adsorption Chromatography“, *Analytical Chemistry* **1999**, *71*, 3453–3462, DOI 10.1021/ac990282p.
- [51] A. Cavazzini, F. Dondi, A. Jaulmes, C. Vidal-Madjar, A. Felinger, „Monte Carlo Model of Nonlinear Chromatography: Correspondence between the Microscopic Stochastic Model and the Macroscopic Thomas Kinetic Model“, *Analytical Chemistry* **2002**, *74*, 6269–6278, DOI 10.1021/ac025998q.
- [52] S. Golshan-Shirazi, G. Guiochon, „Analytical solution for the ideal model of chromatography in the case of a Langmuir isotherm“, *Analytical Chemistry* **1988**, *60*, 2364–2374, DOI 10.1021/ac00172a010.
- [53] I. Hägglund, J. Ståhlberg, „Ideal model of chromatography applied to charged solutes in reversed-phase liquid chromatography“, *Journal of Chromatography A* **1997**, *761*, 3–11, DOI 10.1016/S0021-9673(96)00845-X.
- [54] A. Kadjo, P. K. Dasgupta, „Tutorial: Simulating chromatography with Microsoft Excel Macros“, *Analytica Chimica Acta* **2013**, *773*, 1–8, DOI 10.1016/j.aca.2012.11.055.
- [55] A. A. Zagorodni in *Ion Exchange Materials*, Elsevier, **2007**, S. 221–241, DOI 10.1016/B978-008044552-6/50011-3.
- [56] L. Chen, J. Yun, H. Zhang, B. Dai, „Association equilibrium model. I. Influence of pH and salt concentration on ion-exchanger“, *Journal of Chromatography A* **2019**, *1595*, 49–57, DOI 10.1016/j.chroma.2019.02.030.
- [57] S. Kumar, S. Jain, „History, Introduction, and Kinetics of Ion Exchange Materials“, *Journal of Chemistry* **2013**, *2013*, 1–13, DOI 10.1155/2013/957647.
- [58] A. Felinger, G. Guiochon, „Comparison of the Kinetic Models of Linear Chromatography“, *Chromatographia* **2004**, *60*, 175–180, DOI 10.1365/s10337-004-0288-7.
- [59] S. R. Gallant, S. Vunnum, S. M. Cramer, „Modeling gradient elution of proteins in ion-exchange chromatography“, *AIChE Journal* **1996**, *42*, 2511–2520, DOI 10.1002/aic.690420911.
- [60] C. A. Brooks, S. M. Cramer, „Steric mass-action ion exchange: Displacement profiles and induced salt gradients“, *AIChE Journal* **1992**, *38*, 1969–1978, DOI 10.1002/aic.690381212.
- [61] T. C. Huuk, T. Hahn, K. Doninger, J. Griesbach, S. Hepbildikler, J. Hubbuch, „Modeling of complex antibody elution behavior under high protein load densities in ion exchange chromatography using an asymmetric activity coefficient“, *Biotechnology Journal* **2017**, *12*, 1600336, DOI 10.1002/biot.201600336.
- [62] J. H. van't Hoff, E. Cohen, T. Ewan, *Studies in chemical dynamics*, Amsterdam : F. Muller ; London : Williams & Norgate, **1896**.
- [63] L. D. Asnin, M. V. Stepanova, „Van't Hoff analysis in chiral chromatography“, *Journal of Separation Science* **2018**, *41*, 1319–1337, DOI 10.1002/jssc.201701264.

- [64] J. M. Møllerup, T. B. Hansen, S. Kidal, A. Staby, „Quality by design—Thermodynamic modelling of chromatographic separation of proteins“, *Journal of Chromatography A* **2008**, *1177*, 200–206, DOI 10.1016/j.chroma.2007.08.059.
- [65] R. Dybczyński, K. Kulisa, „Effect of Temperature and the Mechanism of Zone Spreading During Cation-Exchange Separation of Rare Earth Elements by Ion Chromatography“, *Chromatographia* **2005**, *61*, 573–580, DOI 10.1365/s10337-005-0545-4.
- [66] F. Gritti, G. Guiochon, „Adsorption Mechanisms and Effect of Temperature in Reversed-Phase Liquid Chromatography. Meaning of the Classical Van't Hoff Plot in Chromatography“, *Analytical Chemistry* **2006**, *78*, 4642–4653, DOI 10.1021/ac0602017.
- [67] T. L. Chester, J. W. Coym, „Effect of phase ratio on van't Hoff analysis in reversed-phase liquid chromatography, and phase-ratio-independent estimation of transfer enthalpy“, *Journal of Chromatography A* **2003**, *1003*, 101–111, DOI 10.1016/s0021-9673(03)00846-x.
- [68] J. Mora, S. Maestre, V. Hernandis, J. L. Todolí, „Liquid-sample introduction in plasma spectrometry“, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2003**, *22*, 123–132, DOI 10.1016/s0165-9936(03)00301-7.
- [69] Agilent 7900 ICP-MS, Hardware Maintenance Manual, Agilent Technologies.
- [70] J.-L. Todolí, V. Hernandis, A. Canals, J.-M. Mermet, „Comparison of characteristics and limits of detection of pneumatic micronebulizers and a conventional nebulizer operating at low uptake rates in ICP-AES“, *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, *14*, 1289–1295, DOI 10.1039/a900598f.
- [71] R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray, C. E. Taylor, „Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements“, *Analytical Chemistry* **1980**, *52*, 2283–2289, DOI 10.1021/ac50064a012.
- [72] M. I. Boulos, R. Gagne, R. M. Barnes, „Effect of swirl and confinement on the flow and temperature fields in an inductively coupled r.f. plasma“, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1980**, *58*, 367–376, DOI 10.1002/cjce.5450580313.
- [73] R. H. Scott, V. A. Fassel, R. N. Kniseley, D. E. Nixon, „Inductively coupled plasma-optical emission analytical spectrometry“, *Analytical Chemistry* **1974**, *46*, 75–80, DOI 10.1021/ac60337a031.
- [74] K. Sakata, K. Kawabata, „Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **1994**, *49*, 1027–1038, DOI 10.1016/0584-8547(94)80088-x.
- [75] D. A. McQuarrie, „Stochastic approach to chemical kinetics“, *Journal of Applied Probability* **1967**, *4*, 413–478, DOI 10.2307/3212214.
- [76] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **2006**.

- [77] D. F. Calef, J. M. Deutch, „Diffusion-Controlled Reactions“, *Annual Review of Physical Chemistry* **1983**, *34*, 493–524, DOI 10.1146/annurev.pc.34.100183.002425.
- [78] M. v. Smoluchowski, „Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1918**, *92U*, DOI 10.1515/zpch-1918-9209.
- [79] R. B. Jordan, *Mechanismen anorganischer und metallorganischer Reaktionen*, Vieweg + Teubner Verlag, **1994**, DOI 10.1007/978-3-322-92783-5.
- [80] R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Aufl., (Hrsg.: E. Riedel), de Gruyter Berlin New York, **2007**.
- [81] V. Sastri, J.-C. Bünzli, V. R. Rao, G. Rayudu, J. Perumareddi in *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes*, Elsevier, **2003**, S. 481–567, DOI 10.1016/b978-044451010-5/50021-3.
- [82] K. Kustin, J. Swinehart in *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, S. 107–158, DOI 10.1002/9780470166147.ch2.
- [83] S. T. D. Lo, T. W. Swaddle, „Kinetics of solvent exchange of hexakis(N,N-dimethylformamide)chromium(III) ion in N,N-dimethylformamide. Temperature and pressure effects and mechanism“, *Inorganic Chemistry* **1975**, *14*, 1878–1881, DOI 10.1021/ic50150a030.
- [84] R. D. Shannon, „Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides“, *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32*, 751–767, DOI 10.1107/s0567739476001551.
- [85] M. Eigen, R. G. Wilkins in *Mechanisms of Inorganic Reactions*, American Chemical Society, **1965**, S. 55–80, DOI 10.1021/ba-1965-0049.ch003.
- [86] R. M. Fuoss, „Properties of Electrolytic Solutions. XI. The Temperature Coefficient of Conductance“, *Journal of the American Chemical Society* **1934**, *56*, 1857–1859, DOI 10.1021/ja01324a010.
- [87] R. M. Fuoss, „Conductance-concentration function for associated symmetrical electrolytes“, *The Journal of Physical Chemistry* **1975**, *79*, 525–540, DOI 10.1021/j100572a020.
- [88] H. Eyring, „The Activated Complex in Chemical Reactions“, *The Journal of Chemical Physics* **1935**, *3*, 107–115, DOI 10.1063/1.1749604.
- [89] D. Fulle, H. F. Hamann, H. Hippler, J. Troe, „High pressure range of addition reactions of HO. II. Temperature and pressure dependence of the reaction $\text{HO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{HOCO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$ “, *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 983–1000, DOI 10.1063/1.471991.
- [90] V. H. Carvalho-Silva, N. D. Coutinho, V. Aquilanti, „Temperature Dependence of Rate Processes Beyond Arrhenius and Eyring: Activation and Transitivity“, *Frontiers in Chemistry* **2019**, *7*, DOI 10.3389/fchem.2019.00380.

- [91] O. A. E. Seoud, W. J. Baader, E. L. Bastos, *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry - Practical chemical kinetics in solution*, (Hrsg.: Z. Wang), John Wiley & Sons, Inc., **2017**, DOI 10.1002/9781118468586.epoc1012.
- [92] G. Lente, I. Fábián, A. J. Poë, „A common misconception about the Eyring equation“, *New Journal of Chemistry* **2005**, 29, 759, DOI 10.1039/b501687h.
- [93] C. Walling, G. Metzger, „Organic Reactions under High Pressure. V. The Decomposition of Di-*t*-butyl Peroxide“, *Journal of the American Chemical Society* **1959**, 81, 5365–5369, DOI 10.1021/ja01529a028.
- [94] C. Kalidas, *Chemical kinetic methods : principles of fast reaction techniques and applications*, New Age International, New Delhi, **2005**.
- [95] I. Alimarin, „Kinetics of complex formation of metals with organic ligands in analytical chemistry“, *Analytical Chemistry* **1973**, 45, 1–11, DOI 10.1016/b978-0-408-70463-2.50019-2.
- [96] O. Trapp, G. Schoetz, V. Schurig, „Determination of enantiomerization barriers by dynamic and stopped-flow chromatographic methods“, *Chirality* **2001**, 13, 403–414, DOI 10.1002/chir.1052.
- [97] A. Gomez-Hens, D. Perez-Bendito, „The stopped-flow technique in analytical chemistry“, *Analytica Chimica Acta* **1991**, 242, 147–177, DOI 10.1016/0003-2670(91)87060-k.
- [98] Y. Shi, E. M. Eyring, R. van Eldik, „Kinetics and mechanisms of the complexation of aqueous lanthanide ions by 4-(2-pyridylazo)resorcinol“, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **1998**, 3565–3576, DOI 10.1039/a805808c.
- [99] G. E. Kozerski, R. H. Gallavan, M. J. Ziemelis, „Investigation of trialkoxysilane hydrolysis kinetics using liquid chromatography with inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection and non-linear regression modeling“, *Analytica Chimica Acta* **2003**, 489, 103–114, DOI 10.1016/s0003-2670(03)00710-4.
- [100] C. Wolf, „Stereolabile chiral compounds: analysis by dynamic chromatography and stopped-flow methods“, *Chemical Society Reviews* **2005**, 34, 595, DOI 10.1039/b502508g.
- [101] J. Higinbotham, I. Marshall, „NMR lineshapes and lineshape fitting procedures“, *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **2001**, 43, 59–120, DOI 10.1016/s0066-4103(01)43009-2.
- [102] J. J. Led, H. Gesmar, „The applicability of the magnetization-transfer NMR technique to determine chemical exchange rates in extreme cases. The importance of complementary experiments“, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1982**, 49, 444–463, DOI 10.1016/0022-2364(82)90257-8.

- [103] X. Xie, F. Bönisch, „SirX: a selective inversion recovery experiment on X-nuclei for the determination of the exchange rate of slow chemical exchanges between two sites“, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2015**, *53*, 801–804, DOI 10.1002/mrc.4303.
- [104] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, „Investigation of exchange processes by two-dimensional NMR spectroscopy“, *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *71*, 4546–4553, DOI 10.1063/1.438208.
- [105] M. Eigen, „Methods for investigation of ionic reactions in aqueous solutions with half-times as short as 10–9sec. Application to neutralization and hydrolysis reactions“, *Discuss. Faraday Soc.* **1954**, *17*, 194–205, DOI 10.1039/df9541700194.
- [106] G. E. und H. Gerischer, „Eine Temperatursprungmethode zur Untersuchung schneller Dissoziationsreaktionen im Hilfe eines Mikrowellen-Impulses“, *Zeitschrift für Elektrochemie Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1961**, *65*, 629–633, DOI 10.1002/bbpc.19610650711.
- [107] G. Porter, „Flash photolysis and spectroscopy. A new method for the study of free radical reactions“, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A.* **1950**, *200*, 284–300, DOI 10.1098/rspa.1950.0018.
- [108] A. H. Zewail, „Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 5660–5694, DOI 10.1021/jp001460h.
- [109] A. H. Zewail, „Laser Femtochemistry“, *Science* **1988**, *242*, 1645–1653, DOI 10.1126/science.242.4886.1645.
- [110] M. Schultze, M. Fiess, N. Karpowicz, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A. L. Cavalieri, Y. Komninos, T. Mercouris, C. A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdorfer, A. M. Azzeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz, V. S. Yakovlev, „Delay in Photoemission“, *Science* **2010**, *328*, 1658–1662, DOI 10.1126/science.1189401.
- [111] J. C. Giddings, „Stochastic Considerations on Chromatographic Dispersion“, *The Journal of Chemical Physics* **1957**, *26*, 169–173, DOI 10.1063/1.1743244.
- [112] J. C. Giddings, *Dynamics of Chromatography*, Taylor & Francis Inc, **2002**, 340 S.
- [113] J. Kallen, E. Heilbronner, „Das Gas-Chromatogramm einer labilen Verbindung (System: A \rightarrow B)“, *Helvetica Chimica Acta* **1960**, *43*, 489–500, DOI 10.1002/hlca.19600430205.
- [114] C. Winter, A. Seubert, „Kinetic simulation of complex decomposition as a tool for the ion chromatographic determination of elemental speciation of less inert metal ions“, *Journal of Chromatography A* **2016**, *1429*, 189–197, DOI 10.1016/j.chroma.2015.12.023.
- [115] R. A. Keller, J. C. Giddings, „Multiple zones and spots in chromatography“, *Chromatographic Reviews* **1961**, *3*, 1–16, DOI 10.1016/0009-5907(61)80003-3.

- [116] W. Bürkle, H. Karfunkel, V. Schurig, „Dynamic phenomena during enantiomer resolution by complexation gas chromatography“, *Journal of Chromatography A* **1984**, *288*, 1–14, DOI 10.1016/s0021-9673(01)93677-5.
- [117] J. Krupčík, J. Mydlová, P. Májek, P. Šimon, D. Armstrong, „Methods for studying reaction kinetics in gas chromatography, exemplified by using the 1-chloro-2,2-dimethylaziridine interconversion reaction“, *Journal of Chromatography A* **2008**, *1186*, 144–160, DOI 10.1016/j.chroma.2008.01.028.
- [118] R. Sabia, M. D. Martino, A. Cavazzini, C. Villani, „Dynamic Behavior of Clobazam on High-Performance Liquid Chromatography Chiral Stationary Phases“, *Chirality* **2015**, *28*, 17–21, DOI 10.1002/chir.22542.
- [119] J. Veciana, M. I. Crespo, „Dynamic HPLC: A Method for Determining Rate Constants, Energy Barriers, and Equilibrium Constants of Molecular Dynamic Processes“, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1991**, *30*, 74–76, DOI 10.1002/anie.199100741.
- [120] J. Jacobson, W. Melander, G. Vaisnys, C. Horvath, „Kinetic study on cis-trans proline isomerization by high-performance liquid chromatography“, *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 4536–4542, DOI 10.1021/j150664a018.
- [121] D. E. Henderson, C. Horváth, „Low temperature high-performance liquid chromatography of cis—trans proline dipeptides“, *Journal of Chromatography A* **1986**, *368*, 203–213, DOI 10.1016/s0021-9673(00)91064-1.
- [122] G. S. Trapp, „Bestimmung der Interkonversionsbarrieren von Enantiomeren und Isomeren mit dynamischen Elektromigrationsmethoden und Computersimulation“, *Dissertation Eberhard-Karls-Universität Tübingen* **2001**.
- [123] P. Oswald, K. Desmet, P. Sandra, J. Krupcik, D. Armstrong, „Evaluation of reversible and irreversible models for the determination of the enantiomerization energy barrier for N-(p-methoxybenzyl)-1,3,2-benzodithiazol-1-oxide by supercritical fluid chromatography“, *Chirality* **2002**, *14*, 334–339, DOI 10.1002/chir.10077.
- [124] G. Schoetz, O. Trapp, V. Schurig, „Dynamic Micellar Electrokinetic Chromatography. Determination of the Enantiomerization Barriers of Oxazepam, Temazepam, and Lorazepam“, *Analytical Chemistry* **2000**, *72*, 2758–2764, DOI 10.1021/ac991439g.
- [125] G. Carta, A. J. Mahajan, L. M. Cohen, C. H. Byers, „Chromatography of reversibly reacting mixtures: mutarotation effects in sugar separations“, *Chemical Engineering Science* **1992**, *47*, 1645–1657, DOI 10.1016/0009-2509(92)85012-z.
- [126] C. Wolf, G. E. Tumambac, „Investigation of the Stereodynamics of Axially Chiral 1,8-Bis(2,2'-diphenyl-4,4'-dipyridyl)naphthalene and Cryogenic Separation of Itssyn/anti-Isomers“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 815–817, DOI 10.1021/jp0272926.

- [127] S. Kröger, Y. F. Wong, S.-T. Chin, J. Grant, D. Lupton, P. J. Marriott, „Evaluation of reversible interconversion in comprehensive two-dimensional gas chromatography using enantioselective columns in first and second dimensions“, *Journal of Chromatography A* **2015**, *1404*, 104–114, DOI 10.1016/j.chroma.2015.05.049.
- [128] Y. F. Wong, C. Kulsing, P. J. Marriott, „Switchable Enantioselective Three- and Four-Dimensional Dynamic Gas Chromatography–Mass Spectrometry: Example Study of On-Column Molecular Interconversion“, *Analytical Chemistry* **2017**, *89*, 5620–5628, DOI 10.1021/acs.analchem.7b00853.
- [129] S. H. Langer, J. Y. Yurchak, J. E. Patton, „The gas chromatographic column as a chemical reactor“, *Industrial & Engineering Chemistry* **1969**, *61*, 10–21, DOI 10.1021/ie50712a006.
- [130] L. Pasti, A. Cavazzini, M. Nassi, F. Dondi, „Dynamic chromatography: A stochastic approach“, *Journal of Chromatography A* **2010**, *1217*, 1000–1009, DOI 10.1016/j.chroma.2009.10.036.
- [131] O. Trapp, V. Schurig, „Approximation function for the direct calculation of rate constants and Gibbs activation energies of enantiomerization of racemic mixtures from chromatographic parameters in dynamic chromatography“, *Journal of Chromatography A* **2001**, *911*, 167–175, DOI 10.1016/S0021-9673(00)01259-0.
- [132] O. Trapp, „Unified Equation for Access to Rate Constants of First-Order Reactions in Dynamic and On-Column Reaction Chromatography“, *Analytical Chemistry* **2006**, *78*, 189–198, DOI 10.1021/ac051655r.
- [133] I. S. Perovani, A. R. M. de Oliveira, „Determination of Ethofumesate-2-hydroxy Stereolability by Dynamic HPLC“, *Separation Science Plus* **2018**, *1*, 771–775, DOI 10.1002/sscp.201800112.
- [134] O. Trapp, S. Bremer, S. K. Weber, „Accessing reaction rate constants in on-column reaction chromatography: an extended unified equation for reaction educts and products with different response factors“, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2009**, *395*, 1673–1679, DOI 10.1007/s00216-009-2993-4.
- [135] F. Ortner, H. Wiemeyer, M. Mazzotti, „Interconversion and chromatographic separation of carbohydrate stereoisomers on polystyrene-divinylbenzene resins“, *Journal of Chromatography A* **2017**, *1517*, 54–65, DOI 10.1016/j.chroma.2017.08.013.
- [136] A. H. T. Chu, S. H. Langer, „Characterization of a chemically bonded stationary phase with kinetics in a liquid chromatographic reactor“, *Analytical Chemistry* **1985**, *57*, 2197–2204, DOI 10.1021/ac00289a006.
- [137] S. Bremer, „On-column Reaktionskapillarelektrophorese und Reaktionsgaschromatographie - Universell einsetzbare Verfahren für die Untersuchung von Kinetiken und Reaktionsmechanismen“, *Dissertation Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg* **2009**.

- [138] T. Vu-Dinh, „Analysis of Heterogeneously Catalyzed Ester Hydrolysis Reactions in a Fixed-Bed Chromatographic Reactor“, *Dissertation Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg* **2007**.
- [139] T. Borren, J. Fricke in *Preparative Chromatography*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**, S. 371–399, DOI 10.1002/3527603484.ch8.
- [140] V. Okhonin, A. P. Petrov, M. Berezovski, S. N. Krylov, „Plug-Plug Kinetic Capillary Electrophoresis: Method for Direct Determination of Rate Constants of Complex Formation and Dissociation“, *Analytical Chemistry* **2006**, *78*, 4803–4810, DOI 10.1021/ac060108i.
- [141] L. Harrison, Y. Koga, P. Madderom, „A second-order reaction on a gas chromatographic column : I. Computational analysis by the plate theory“, *Journal of Chromatography A* **1970**, *52*, 31–38, DOI 10.1016/s0021-9673(01)96541-0.
- [142] L. Harrison, Y. Koga, „A second-order reaction on a gas chromatographic column II. Decomposition of IBr on a chromatographic column“, *Journal of Chromatography A* **1970**, *52*, 39–45, DOI 10.1016/s0021-9673(01)96542-2.
- [143] M. Jung, V. Schurig, „Computer simulation of three scenarios for the separation of non-racemic mixtures by chromatography on achiral stationary phases“, *Journal of Chromatography A* **1992**, *605*, 161–166, DOI 10.1016/0021-9673(92)85233-j.
- [144] R. Wilson, J. Ingle, „A kinetic fluorimetric determination of aluminum“, *Analytica Chimica Acta* **1977**, *92*, 417–421, DOI 10.1016/s0003-2670(01)93520-2.
- [145] C.-r. Li, J.-c. Qin, G.-q. Wang, B.-d. Wang, Z.-y. Yang, „A novel pyrazine derivative as a ”turn on” fluorescent sensor for the highly selective and sensitive detection of Al^{3+} “, *Analytical Methods* **2015**, *7*, 3500–3505, DOI 10.1039/c5ay00200a.
- [146] G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, „Komplexone XXV. Die polarographische Untersuchung von Austauschgleichgewichten. Neue Daten der Bildungskonstanten von Metallkomplexen der Äthylendiamin-tetraessigsäure und der 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure“, *Helvetica Chimica Acta* **1954**, *37*, 937–957, DOI 10.1002/hlca.19540370402.
- [147] A. Liberti, A. Napoli, „Aluminium(III)-iminodiacetic acid complexes in 0·M sodium perchlorate medium“, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1971**, *33*, 89–96, DOI 10.1016/0022-1902(71)80011-8.
- [148] R. K. Iyer, S. B. Karweer, V. K. Jain, „Complexes of aluminium with aminopolycarboxylic acids: ^{27}Al NMR and potentiometric studies“, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1989**, *27*, 328–334, DOI 10.1002/mrc.1260270406.
- [149] O. Babourina, Z. Rengel, „Uptake of aluminium into Arabidopsis root cells measured by fluorescent lifetime imaging“, *Annals of Botany* **2009**, *104*, 189–195, DOI 10.1093/aob/mcp098.

- [150] B. Klug, A. Specht, W. J. Horst, „Aluminium localization in root tips of the aluminium-accumulating plant species buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench)“, *Journal of Experimental Botany* **2011**, 62, 5453–5462, DOI 10.1093/jxb/err222.
- [151] P. Rubini, A. Lakatos, D. Champmartin, T. Kiss, „Speciation and structural aspects of interactions of Al(III) with small biomolecules“, *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, 228, 137–152, DOI 10.1016/s0010-8545(01)00467-2.
- [152] F. Giacobello, „Speciation of Al(III) with some classes of ligands in aqueous solution“, *Dissertation University of Messina* **2017**.
- [153] J. Ščančar, R. Milačič, „Aluminium speciation in environmental samples: a review“, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2006**, 386, 999–1012, DOI 10.1007/s00216-006-0422-5.
- [154] S. Bi, X. Yang, F. Zhang, X. Wang, G. Zou, „Analytical methodologies for aluminium speciation in environmental and biological samples - a review“, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **2001**, 370, 984–996, DOI 10.1007/s002160100913.
- [155] R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufínska, „²⁷Al-NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von Organoaluminium-Verbindungen“, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, 333, 155–168, DOI 10.1016/0022-328x(87)85147-1.
- [156] A. Bodor, „Multinuclear NMR spectroscopy studies of some aluminium complexes in solution“, *Dissertation University of Debrecen* **2000**.
- [157] T. Kiss, I. Sóvágó, I. Tóth, A. Lakatos, R. Bertani, A. Tapparo, G. Bombi, R. B. Martin, „Complexation of aluminium(III) with several bi- and tri-dentate amino acids“, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **1997**, 1967–1972, DOI 10.1039/a608250e.
- [158] O. Happel, „Elementspeziesanalytik anionischer Aluminium-Carbonsäure-Komplexe mittels Ionenchromatographie“, *Dissertation Philipps-Universität Marburg* **2007**.
- [159] M. B. Hay, S. C. B. Myneni, „X-ray Absorption Spectroscopy of Aqueous Aluminum-Organic Complexes“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, 114, 6138–6148, DOI 10.1021/jp909656q.
- [160] M. Ó'Coinceanainn, C. Astill, S. Schumm, „Potentiometric, FTIR and NMR studies of the complexation of metals with theaflavin“, *Dalton Transactions* **2003**, 801, DOI 10.1039/b211102k.
- [161] M. K. Wang, „Influence of Acetate, Oxalate, and Citrate Anions on Precipitation of Aluminum Hydroxide“, *Clays and Clay Minerals* **1983**, 31, 65–68, DOI 10.1346/ccmn.1983.0310111.
- [162] P. M. Bertsch, M. A. Anderson, „Speciation of aluminum in aqueous solutions using ion chromatography“, *Analytical Chemistry* **1989**, 61, 535–539, DOI 10.1021/ac00181a007.

- [163] O. Drábek, I. K. Kiplagat, M. Komárek, V. Tejnecký, L. Borůvka, „Study of interactions between relevant organic acids and aluminium in model solutions using HPLC and IC“, *Soil and Water Research* **2016**, *10*, 172–180, DOI 10.17221/256/2014-swr.
- [164] G. Borrmann, A. Seubert, „Aluminum speciation by liquid chromatography concerning hydro- and geo-chemical aspects“, *Analytica Chimica Acta* **1996**, *332*, 233–239, DOI 10.1016/0003-2670(96)00264-4.
- [165] H.-z. Lian, Y.-f. Kang, S.-p. Bi, A. Yasin, D.-l. Shao, Y.-j. Chen, L.-m. Dai, L.-c. Tian, „Morin applied in speciation of aluminium in natural waters and biological samples by reversed-phase high-performance liquid chromatography with fluorescence detection“, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2003**, *376*, 542–548, DOI 10.1007/s00216-003-1936-8.
- [166] E. Yamada, T. Hiwada, T. Inaba, M. Tokukura, Y. Fuse, „Speciation of Aluminum in Soil Extracts Using Cation and Anion Exchangers Followed by a Flow-Injection System with Fluorescence Detection Using Lumogallion.“, *Analytical Sciences* **2002**, *18*, 785–791, DOI 10.2116/analsci.18.785.
- [167] B. Fairman, A. Sanz-Medel, P. Jones, E. H. Evans, „Comparison of fluorimetric and inductively coupled plasma mass spectrometry detection systems for the determination of aluminium species in waters by high-performance liquid chromatography“, *The Analyst* **1998**, *123*, 699–703, DOI 10.1039/a707999k.
- [168] R. Bertram, W. Geßner, D. Müller, M. Danner, „Characterization of Al(III) Species in Basic Aluminium Chloride Flocculants by Means of Ferron Method and ^{27}Al Nuclear Magnetic Resonance“, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* **1994**, *22*, 265–269, DOI 10.1002/ahch.19940220604.
- [169] N. Clarke, L. G. Danielsson, A. Sparén, „The Determination of Quickly Reacting Aluminium in Natural Waters by Kinetic Discrimination in a Flow System“, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **1992**, *48*, 77–100, DOI 10.1080/03067319208027043.
- [170] N. Wu, W. J. Horvath, P. Sun, C. W. Huie, „Speciation of aluminum using capillary zone electrophoresis with indirect UV detection“, *Journal of Chromatography A* **1993**, *635*, 307–312, DOI 10.1016/0021-9673(93)80373-g.
- [171] T. Bantan, „Quantitative determination of trace amounts of Al-citrate by anion-exchange FPLC-ETAAS“, *Talanta* **1998**, *47*, 929–941, DOI 10.1016/s0039-9140(98)00167-2.
- [172] A. Hils, M. Grote, E. Janßen, J. Eichhorn, „Speciation of trace amounts of aluminium in percolating water of forest soil by online coupling HPLC-ICP-MS“, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1999**, *364*, 457–461, DOI 10.1007/s002160051367.
- [173] T. Bantan, „Possibilities for speciation of Al-citrate and other negatively charged Al complexes by anion-exchange FPLC-ICP-AES“, *Talanta* **1998**, *46*, 227–235, DOI 10.1016/s0039-9140(97)00282-8.

- [174] T. Bantan, R. Milačić, B. Mitrović, B. Pihlar, „Combination of various analytical techniques for speciation of low molecular weight aluminium complexes in plant sap“, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1999**, 365, 545–552, DOI 10.1007/s002160051520.
- [175] M. Busch, „Ionenchromatographische Elementspeziesanalyse des Aluminiums – Grundlagen und Anwendung am Beispiel der Hortensie (*Hydrangea macrophylla*)“, *Dissertation Universität Hannover* **2001**.
- [176] C. Feng, S. Zhao, Z. Bi, D. Wang, H. Tang, „Speciation of prehydrolyzed Al salt coagulants with electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry and ²⁷Al NMR spectroscopy“, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, 392, 95–102, DOI 10.1016/j.colsurfa.2011.09.039.
- [177] F. Bönisch, „Elementspeziesanalyse von Aluminium mittels Ionenchromatographie mit ICP-MS- und ESI-MS-Kopplung am Beispiel von *Fagopyrum esculentum* Moench“, *Masterarbeit Philipps Universität Marburg* **2015**.
- [178] O. Peetz, „Elementspeziesanalyse des Aluminiums mittels Ionenchromatographie und paralleler ESI-MS- und ICP-AES-Detektion“, *Masterarbeit Philipps-Universität Marburg* **2014**.
- [179] T. Grevenstuk, P. Flis, L. Ouerdane, R. Lobinski, A. Romano, „Identification of the tri-Al tricitrate complex in *Plantago almogravensis* by hydrophilic interaction LC with parallel ICP-MS and electrospray Orbitrap MS/MS detection“, *Metallomics* **2013**, 5, 1285, DOI 10.1039/c3mt00101f.
- [180] J. A. Findlow, J. R. Duffield, D. R. Williams, „The chemical speciation of aluminium in milk“, *Chemical Speciation & Bioavailability* **1990**, 2, 3–32, DOI 10.1080/09542299.1990.11083122.
- [181] T. W. Swaddle, „Kinetic Evidence for Five-Coordination in $\text{AlOH}_{(aq)}^{2+}$ Ion“, *Science* **2005**, 308, 1450–1453, DOI 10.1126/science.1110231.
- [182] B. L. Phillips, W. H. Casey, S. N. Crawford, „Solvent exchange in $\text{AlF}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}^{3-x}(\text{aq})$ complexes: Ligand-directed labilization of water as an analogue for ligand-induced dissolution of oxide minerals“, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1997**, 61, 3041–3049, DOI 10.1016/s0016-7037(97)00149-x.
- [183] D. Hugi-Cleary, L. Helm, A. E. Merbach, „Variable-Temperature and Variable-Pressure ¹⁷O-NMR Study of Water Exchange of Hexaaquaaluminium(III)“, *Helvetica Chimica Acta* **1985**, 68, 545–554, DOI 10.1002/hlca.19850680302.
- [184] D. Fiat, R. E. Connick, „Oxygen-17 magnetic resonance studies of ion solvation. The hydration of aluminum(III) and gallium(III) ions“, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, 608–615, DOI 10.1021/ja01005a009.

- [185] W. O. Parker, R. Millini, I. Kiricsi, „Metal Substitution in Keggin-Type Tridecameric Aluminum-Oxo-Hydroxy Clusters“, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 571–575, DOI 10.1021/ic960635s.
- [186] W. H. Casey, „Large Aqueous Aluminum Hydroxide Molecules“, *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 1–16, DOI 10.1021/cr040095d.
- [187] M. Utz, C. Chen, M. Morton, F. Papadimitrakopoulos, „Ligand Exchange Dynamics in Aluminum Tris-(Quinoline-8-olate): A Solution State NMR Study“, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 1371–1375, DOI 10.1021/ja027825o.
- [188] T. Jin, K. Ichikawa, „An aluminium-27 nuclear magnetic resonance study of ligand exchange. Kinetic and equilibrium properties“, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1988**, *84*, 3015, DOI 10.1039/f19888403015.
- [189] C. Kalidas, W. Knoche, D. Papadopoulos, „On the Mechanism of Ligand Substitution in Weak Complexes III“, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1971**, *75*, 106–110, DOI 10.1002/bbpc.19710750205.
- [190] M. Hiraishi, S. Harada, T. Yasunaga, „Kinetic Studies of the Aluminium Acetate Complex Formation Reaction in Aqueous Solutions by the Pressure-Jump Method“, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1978**, *51*, 2317–2320, DOI 10.1246/bcsj.51.2317.
- [191] M. Ó’Coinceanainn, M. J. Hynes, „The kinetics and mechanisms of the reactions of aluminium(III) with gallic acid, gallic acid methyl ester and adrenaline“, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2001**, *84*, 1–12, DOI 10.1016/s0162-0134(00)00232-4.
- [192] M. K. S. Mak, C. H. Langford, „A kinetic study of the interaction of hydrous aluminum oxide colloids with a well-characterized soil fulvic acid“, *Canadian Journal of Chemistry* **1982**, *60*, 2023–2028, DOI 10.1139/v82-286.
- [193] A. C. Dash, „Kinetics and mechanism of the complex formation between aluminum(III) and some (salicylato)pentaamminecobalt(III) ions“, *Inorganic Chemistry* **1983**, *22*, 837–840, DOI 10.1021/ic00147a028.
- [194] O. Dangles, M. Elhabiri, R. Brouillard, „Kinetic and thermodynamic investigation of the aluminium-anthocyanin complexation in aqueous solution“, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 2587–2596, DOI 10.1039/p29940002587.
- [195] R. Nitzsche, R. Hildebrandt, R. Mitzner, G. Röbisch, „Gleichgewichte und Kinetik zur 1:1-Komplexbildung von Aluminium(III) mit Kojisäure in wäßriger Lösung“, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **1988**, *119*, 495–504, DOI 10.1007/bf00810430.
- [196] V. Žutić, W. Stumm, „Effect of organic acids and fluoride on the dissolution kinetics of hydrous alumina. A model study using the rotating disc electrode“, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1984**, *48*, 1493–1503, DOI 10.1016/0016-7037(84)90405-8.

- [197] Y.-Q. Feng, M. Shibukawa, K. Oguma, „Equilibrium and Kinetic Studies on Ligand Exchange Reaction of Aluminum(III)-5-sulfoquinoline-8-ol Complex with Fluoride Ion by Reversed-Phase Ion-Pair Liquid Chromatography.“, *Analytical Sciences* **1997**, *13*, 217–223, DOI 10.2116/analsci.13.217.
- [198] D. E. Henderson, S. J. Saltzman, P. C. Uden, Z. Cheng, „Physicochemical studies of fac-mer isomerism of aluminium beta-diketonates by high performance liquid chromatography at low temperature“, *Polyhedron* **1988**, *7*, 369–377, DOI 10.1016/s0277-5387(00)80485-4.
- [199] Y. Q. Feng, M. Shibukawa, K. Oguma, „Equilibrium and Kinetic Studies of Ligand-Exchange Reaction of Aluminum(III)-5-Sulfoquinoline-8-ol Complex with Phosphate Ion by Reversed-Phase Ion-Pair Liquid Chromatography“, *Journal of Chromatographic Science* **1996**, *34*, 425–430, DOI 10.1093/chromsci/34.10.425.
- [200] N. Iki, H. Hoshino, T. Yotsuyanagi, „A Capillary Electrophoretic Reactor with an Electroosmosis Control Method for Measurement of Dissociation Kinetics of Metal Complexes“, *Analytical Chemistry* **2000**, *72*, 4812–4820, DOI 10.1021/ac000312k.
- [201] H. R. von Uexküll, E. Mutert, „Global extent, development and economic impact of acid soils“, *Plant and Soil* **1995**, *171*, 1–15, DOI 10.1007/bf00009558.
- [202] C. C. Willhite, N. A. Karyakina, R. A. Yokel, N. Yenugadhati, T. M. Wisniewski, I. M. Arnold, F. Momoli, D. Krewski, „Systematic review of potential health risks posed by pharmaceutical, occupational and consumer exposures to metallic and nanoscale aluminum, aluminum oxides, aluminum hydroxide and its soluble salts“, *Critical Reviews in Toxicology* **2014**, *44*, 1–80, DOI 10.3109/10408444.2014.934439.
- [203] Python Software Foundation, Python Language Reference, version 2.7, <http://www.python.org>, **2019**.
- [204] W. R. Melander, H. J. Lin, J. Jacobson, C. Horvath, „Dynamic effect of secondary equilibria in reversed-phase chromatography“, *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 4527–4536, DOI 10.1021/j150664a017.
- [205] Jones, E.; Oliphant, E.; Peterson, P.; et al., SciPy: Open source scientific tools for Python, <http://www.scipy.org/>, **2018**.
- [206] S. van der Walt, S. C. Colbert, G. Varoquaux, „The NumPy Array: A Structure for Efficient Numerical Computation“, *Computing in Science & Engineering* **2011**, *13*, 22–30, DOI 10.1109/mcse.2011.37.
- [207] Hunter, J. D., „Matplotlib: A 2D graphics environment“, *Computing In Science & Engineering* **2007**, *9*, 90–95, DOI 10.1109/MCSE.2007.55.
- [208] K. L. Rowlen, K. A. Duell, J. P. Avery, J. W. Birks, „Whole column detection: application to high-performance liquid chromatography“, *Analytical Chemistry* **1989**, *61*, 2624–2630, DOI 10.1021/ac00198a008.

- [209] D. G. Gelderloos, K. L. Rowlen, J. W. Birks, J. P. Avery, C. G. Enke, „Whole column detection chromatography: computer simulations“, *Analytical Chemistry* **1986**, *58*, 900–903, DOI 10.1021/ac00295a054.
- [210] I.-S. Park, J. M. Smith, B. J. McCoy, „Intraparticle diffusion coefficients in packed columns: Measurement by arrested-flow gas chromatography“, *AIChE Journal* **1987**, *33*, 1102–1109, DOI 10.1002/aic.690330706.
- [211] K. Miyabe, Y. Matsumoto, G. Guiochon, „Peak Parking-Moment Analysis. A Strategy for the Study of the Mass-Transfer Kinetics in the Stationary Phase“, *Analytical Chemistry* **2007**, *79*, 1970–1982, DOI 10.1021/ac061321h.
- [212] T. Griffith, A. H. Chu, S. H. Langer, „Multicolumn gas chromatographic reactor studies of the dissociation reactions of dicyclopentadiene and its methyl derivatives“, *The Chemical Engineering Journal* **1987**, *36*, 73–91, DOI 10.1016/0300-9467(87)80046-1.
- [213] S. H. Langer, H. Melton, T. Griffith, J. Coca, „Gas chromatographic reactor study of the kinetics of methylcyclopentadiene dimer dissociation“, *Journal of Chromatography A* **1976**, *122*, 487–503, DOI 10.1016/s0021-9673(00)82271-2.
- [214] I. D’Acquarica, F. Gasparrini, M. Pierini, C. Villani, G. Zappia, „Dynamic HPLC on chiral stationary phases: A powerful tool for the investigation of stereomutation processes“, *Journal of Separation Science* **2006**, *29*, 1508–1516, DOI 10.1002/jssc.200600129.
- [215] C. Villani, F. Gasparrini, M. Pierini, S. L. Mortera, I. D’Acquarica, A. Ciogli, G. Zappia, „Dynamic HPLC of stereolabile iron(II) complexes on chiral stationary phases“, *Chirality* **2009**, *21*, 97–103, DOI 10.1002/chir.20612.
- [216] S. Menta, M. Pierini, R. Cirilli, F. Grisi, A. Perfetto, A. Ciogli, „Stereolability of Chiral Ruthenium Catalysts With Frozen NHC Ligand Conformations Investigated by Dynamic-HPLC“, *Chirality* **2015**, *27*, 685–692, DOI 10.1002/chir.22487.
- [217] F. Gasparrini, S. Grilli, R. Leardini, L. Lunazzi, A. Mazzanti, D. Nanni, M. Pierini, M. Pinamonti, „Conformational Studies by Dynamic NMR. 89.¹ Stereomutation and Cryogenic Enantioseparation of Conformational Antipodes of Hindered Aryl Oximes“, *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 3089–3095, DOI 10.1021/jo0255431.
- [218] J. Krupcik, P. Oswald, P. Májek, P. Sandra, D. Armstrong, „Determination of the interconversion energy barrier of enantiomers by separation methods“, *Journal of Chromatography A* **2003**, *1000*, 779–800, DOI 10.1016/s0021-9673(03)00238-3.
- [219] X. Bu, P. Skrdla, P. Dormer, Y. Bereznitski, „Separation of triphenyl atropisomers of a pharmaceutical compound on a novel mixed mode stationary phase: A case study involving dynamic chromatography, dynamic NMR and molecular modeling“, *Journal of Chromatography A* **2010**, *1217*, 7255–7264, DOI 10.1016/j.chroma.2010.09.042.

- [220] H. Trufelli, P. Palma, G. Famiglini, A. Cappiello, „An overview of matrix effects in liquid chromatography-mass spectrometry“, *Mass Spectrometry Reviews* **2010**, *30*, 491–509, DOI 10.1002/mas.20298.
- [221] C. Hawkins, J. W. Dolan, „Understanding Split Peaks“, *LCGC Europe* **2004**, *17*.
- [222] I. Tóth, E. Brücher, L. Zékány, V. Veksin, „Equilibrium studies on the Al^{III}-, Ga^{III}-, In^{III}- and Tl^{III}-ethylenediaminetetraacetate-halide and -sulphide systems“, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2057–2064, DOI 10.1016/S0277-5387(00)80504-5.
- [223] A. Yuchi, K. Ueda, H. Wada, G. Nakagawa, „Equilibrium study on the masking of aluminium ion in the determination of fluoride with ion-selective electrodes“, *Analytica Chimica Acta* **1986**, *186*, 313–318, DOI 10.1016/S0003-2670(00)81803-6.
- [224] J. Nemes, I. Tóth, L. Zékány, „Formation kinetics of an aluminium(III)-ethylenedinitrilotetraacetate-fluoride mixed ligand complex“, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **1998**, 2707–2714, DOI 10.1039/a802603c.
- [225] O. Coskuner, E. A. A. Jarvis, „Coordination Studies of Al-EDTA in Aqueous Solution“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 2628–2633, DOI 10.1021/jp7098575.
- [226] T. Yokoyama, T. Kurisaki, S. Kinoshita, S. Matsuo, H. Wakita, „¹⁹F and ²⁷Al NMR Study on the Formation of Al-EDTA-Fluoride Complex in Aqueous Solution.“, *Analytical Sciences* **2000**, *16*, 647–648, DOI 10.2116/analsci.16.647.
- [227] W.-S. Jung, Y. K. Chung, D. M. Shin, S.-D. Kim, „Crystal- and Solution-Structure Characteristics of Ethylenediaminetetraacetatoaluminate(III) and Gallate(III)“, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2002**, *75*, 1263–1267, DOI 10.1246/bcsj.75.1263.
- [228] R. Józszai, M. Purgel, I. Pápai, H. Wakita, I. Tóth, „Multinuclear NMR and DFT studies of the structure and fluxionality for M^{III}-ethylenediamine-tetraacetate complexes (M(EDTA)[−], M=Al, Ga and In) in solution“, *Journal of Molecular Liquids* **2007**, *131-132*, 72–80, DOI 10.1016/j.molliq.2006.08.030.
- [229] J. P. Gustafsson, „Visual MINTEQ 3.1“, <http://www2.lwr.kth.se/English/Oursoftware/vminteq/index.html> **10.03.2015**.
- [230] G. Luft, „Die Berücksichtigung des Druckeinflusses auf die Geschwindigkeitskonstante bei der Berechnung chemischer Hochdruckreaktoren“, *Chemie Ingenieur Technik* **1969**, *41*, 712–721, DOI 10.1002/cite.330411205.
- [231] M. Buback, H. Lendle, „Die Kinetik des Zerfalls von tert. Butylperoxypivalat bei hohen Drücken und Temperaturen / The Kinetics of the Decomposition of tert. Butylperoxypivalate up to High Pressures and Temperatures“, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1981**, *36*, 1371–1377, DOI 10.1515/zna-1981-1219.
- [232] J. N. Brönsted, „Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1922**, *102U*, 169–207, DOI 10.1515/zpch-1922-10215.
- [233] N. Bjerrum, „Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1924**, *108U*, 82–100, DOI 10.1515/zpch-1924-10805.

- [234] J. N. Brönsted, „Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. II“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1925**, 115U, 337–364, DOI 10.1515/zpch-1925-11525.
- [235] M. W. Bolme, S. H. Langer, „The liquid chromatographic reactor for kinetic studies“, *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, 87, 3363–3366, DOI 10.1021/j100241a001.
- [236] A. H. Chu, S. H. Langer, „Void-column liquid chromatographic reactor studies to determine reaction rates in mobile and stationary phases“, *Journal of Chromatography A* **1987**, 384, 231–248, DOI 10.1016/s0021-9673(01)94674-6.
- [237] H. H. Broene, T. de Vries, „The Thermodynamics of Aqueous Hydrofluoric Acid Solutions“, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, 69, 1644–1646, DOI 10.1021/ja01199a022.
- [238] M. Eigen, K. Kustin, „The influence of steric factors in fast protolytic reactions as studied with HF, H₂S and substituted phenols“, *Journal of the American Chemical Society* **1960**, 82, 5952–5953, DOI 10.1021/ja01507a042.
- [239] E. W. Baumann, „Thermodynamic parameters of thorium-fluoride complexes from measurements with the fluoride-selective electrode at 5, 25, and 45°C“, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1970**, 32, 3823–3830, DOI 10.1016/0022-1902(70)80557-7.
- [240] C. Winter, „Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Ionenaustauschchromatographie für die Bestimmung von Elementspeziationen bei kinetisch weniger inerten Komplexverbindungen“, *Masterarbeit Philipps-Universität Marburg* **2012**.
- [241] B. L. Phillips, S. N. Crawford, W. H. Casey, „Rate of water exchange between Al(C₂O₄)(H₂O)₄⁺(aq) complexes and aqueous solutions determined by ¹⁷O-NMR spectroscopy“, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1997**, 61, 4965–4973, DOI 10.1016/s0016-7037(97)00303-7.
- [242] M. Clausén, L.-O. Öhman, K. Axe, P. Persson, „Spectroscopic studies of aluminum and gallium complexes with oxalate and malonate in aqueous solution“, *Journal of Molecular Structure* **2003**, 648, 225–235, DOI 10.1016/s0022-2860(03)00026-7.
- [243] N. Bulc, L. Golič, J. Šiftar, „Structure of ammonium tris(oxalato)gallate(III) trihydrate, (I) (NH₄)₃[Ga(C₂O₄)₃]·3H₂O, and ammonium tris(oxalato)aluminate(III) trihydrate, (II) (NH₄)₃[Al(C₂O₄)₃]·3H₂O“, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **1984**, 40, 1829–1831, DOI 10.1107/s0108270184009720.
- [244] F. Thomas, A. Masion, J. Y. Bottero, J. Rouiller, F. Genevrier, D. Boudot, „Aluminum(III) speciation with acetate and oxalate. A potentiometric and aluminum-27 NMR study“, *Environmental Science & Technology* **1991**, 25, 1553–1559, DOI 10.1021/es00021a004.

- [245] K. K. Gangu, N. Narayanam, S. B. Mukkamala, „Synthesis and Crystal Structure of a New Aluminum(III) Oxalate Complex, $(C_2H_{10}N_2)_2[Al_2(\mu-O_2)(C_2O_4)_4] \cdot 2H_2O$ “, *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry* **2014**, *45*, 527–530, DOI 10.1080/15533174.2013.841222.
- [246] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Student Edition*, CRC Press, **2004**, 2576 S.
- [247] M. Wohde, „Elementspeziesanalytik des Aluminiums mittels Ionenchromatographie und ICP-OES-Detektion in Beziehung zur Aufnahme verschiedener Aluminiumspezies in Hortensien (*Hydrangea macrophylla*)“, *Diplomarbeit Philipps-Universität Marburg* **2011**.
- [248] S. H. Sutheimer, S. E. Cabaniss, „Aqueous Al(III) Speciation by High-Performance Cation Exchange Chromatography with Fluorescence Detection of the Aluminum-Lumogallion Complex“, *Analytical Chemistry* **1995**, *67*, 2342–2349, DOI 10.1021/ac00110a004.
- [249] M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, T. Kiss, A. Salifoglou, „Synthesis, Structural Characterization, and Solution Behavior of the First Mononuclear, Aqueous Aluminum Citrate Complex“, *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 618–619, DOI 10.1021/ic9806131.
- [250] M. Matzapetakis, M. Kourgiantakis, M. Dakanali, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, T. Kiss, I. Banyai, L. Iordanidis, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou, „Synthesis, pH-Dependent Structural Characterization, and Solution Behavior of Aqueous Aluminum and Gallium Citrate Complexes“, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 1734–1744, DOI 10.1021/ic0004611.
- [251] T. L. Feng, P. L. Gurian, M. D. Healy, A. R. Barron, „Aluminum citrate: isolation and structural characterization of a stable trinuclear complex“, *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 408–411, DOI 10.1021/ic00328a013.
- [252] A. Lakatos, I. Bányai, P. Decock, T. Kiss, „Time-Dependent Solution Speciation of the Al^{III} -Citrate System: Potentiometric and NMR Studies“, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, *2001*, 461–469, DOI 10.1002/1099-0682(200102)2001:2<461::aid-ejic461>3.0.co;2-e.
- [253] A. Bodor, I. Bányai, I. Tóth, „ 1H - and ^{13}C -NMR as tools to study aluminium coordination chemistry-aqueous Al(III)-citrate complexes“, *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, *228*, 175–186, DOI 10.1016/s0010-8545(02)00039-5.
- [254] S. A. Malone, P. Cooper, S. L. Heath, „Synthesis and structure of a new aluminium citrate trimer from aqueous solution at very low pH“, *Dalton Transactions* **2003**, 4572, DOI 10.1039/b312176c.
- [255] S. J. Karlik, E. Tarien, G. A. Elgavish, G. L. Eichhorn, „Aluminum-27 nuclear magnetic resonance study of aluminum(III) interactions with carboxylate ligands“, *Inorganic Chemistry* **1983**, *22*, 525–529, DOI 10.1021/ic00145a031.

- [256] M. A. Lopez-Quintela, W. Knoche, J. Veith, „Kinetics and thermodynamics of complex formation between aluminium(III) and citric acid in aqueous solution“, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1984**, *80*, 2313, DOI 10.1039/f19848002313.
- [257] P. Cardiano, R. M. Cigala, F. Crea, F. Giacobello, O. Giuffrè, A. Irto, G. Lando, S. Sammartano, „Sequestration of Aluminium(III) by different natural and synthetic organic and inorganic ligands in aqueous solution“, *Chemosphere* **2017**, *186*, 535–545, DOI 10.1016/j.chemosphere.2017.08.015.
- [258] L.-O. Öhman, S. Sjöberg, „Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution. Part 9. A potentiometric study of mono- and poly-nuclear aluminium(III) citrates“, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2513–2517, DOI 10.1039/dt9830002513.
- [259] J. Gregor, H. Powell, „Aluminum(III)-Citrate Complexes: a Potentiometric and ^{13}C N.M.R.-Study“, *Australian Journal of Chemistry* **1986**, *39*, 1851, DOI 10.1071/ch9861851.
- [260] L. O. Oehman, „Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminum(III) in aqueous solution. 17. Stable and metastable complexes in the system H^+ - Al^{3+} -Citric acid“, *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 2565–2570, DOI 10.1021/ic00288a003.
- [261] A. Bodor, I. Bányai, L. Zékány, I. Tóth, „Slow dynamics of aluminium-citrate complexes studied by ^1H - and ^{13}C -NMR spectroscopy“, *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, *228*, 163–173, DOI 10.1016/s0010-8545(02)00071-1.
- [262] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, Boca Raton, **2007**.
- [263] M. M. Bayón, A. R. Garcia, J. I. G. Alonso, A. Sanz-Medel, „Indirect determination of trace amounts of fluoride in natural waters by ion chromatography: a comparison of on-line post-column fluorimetry and ICP-MS detectors“, *The Analyst* **1999**, *124*, 27–31, DOI 10.1039/a807079b.
- [264] A. Ziola-Frankowska, J. Kuta, M. Frankowski, „Application of a new HPLC-ICP-MS method for simultaneous determination of Al^{3+} and aluminium fluoride complexes“, *Helvion* **2015**, *1*, e00035, DOI 10.1016/j.helivon.2015.e00035.
- [265] N. Radić, M. Bralić, „Kinetic-potentiometric determination of aluminium in acidic solution using a fluoride ion-selective electrode“, *The Analyst* **1990**, *115*, 737, DOI 10.1039/an9901500737.
- [266] H. Hara, H. Kobayashi, M. Maeda, A. Ueno, Y. Kobayashi, „Speciation of Aluminum in Rainwater Using a Fluoride Ion-Selective Electrode and Ion-Exchange Chromatography with Fluorometric Detection of the Aluminum-Lumogallion Complex“, *Analytical Chemistry* **2001**, *73*, 5590–5595, DOI 10.1021/ac010428w.

- [267] C. Winter, „Einfluss thermodynamischer und kinetischer Parameter auf die Anwendbarkeit der online Kopplung IC-ICP-AES für die Elementspeziesanalyse“, *Bachelorarbeit Philipps-Universität Marburg* **2010**.
- [268] J. Pentari, C. Efsthathiou, T. Hadjiioannou, „Kinetic determination of EDTA and citrate by the displacement of fluoride from $\text{Al}^{3+}\text{-F}^{-}$ complexes and use of a fluoride ion-selective electrode“, *Talanta* **1991**, *38*, 295–301, DOI 10.1016/0039-9140(91)80050-a.
- [269] B. J. Plankey, H. H. Patterson, C. S. Cronan, „Kinetics of aluminum fluoride complexation in acidic waters“, *Environmental Science & Technology* **1986**, *20*, 160–165, DOI 10.1021/es00144a008.
- [270] P. Yu, A. P. Lee, B. L. Phillips, W. H. Casey, „Potentiometric and ^{19}F nuclear magnetic resonance spectroscopic study of fluoride substitution in the GaAl_{12} polyoxocation: Implications for aluminum (hydr)oxide mineral surfaces“, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2003**, *67*, 1065–1080, DOI 10.1016/s0016-7037(02)00919-5.
- [271] J. D. Hem, Graphical methods for studies of aqueous aluminum hydroxide, fluoride, and sulfate complexes, *Techn. Ber.*, **1968**, DOI 10.3133/wsp1827b.
- [272] K. Srinivasan, G. A. Rechnitz, „Reaction rate measurements with fluoride ion-selective membrane electrode. Formation kinetics of ferrous fluoride and aluminum fluoride complexes“, *Analytical Chemistry* **1968**, *40*, 1818–1825, DOI 10.1021/ac60268a017.
- [273] B. J. Plankey, H. H. Patterson, „Mechanism of ligand substitution in aluminum(III) complexes“, *Inorganic Chemistry* **1989**, *28*, 4331–4333, DOI 10.1021/ic00323a010.
- [274] A. Bodor, I. Tóth, I. Bányai, Z. Szabó, G. T. Hefter, „ ^{19}F NMR Study of the Equilibria and Dynamics of the $\text{Al}^{3+}/\text{F}^{-}$ System“, *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 2530–2537, DOI 10.1021/ic991248w.
- [275] N. G. Abdulaev, T. Ngo, C. Zhang, A. Dinh, D. M. Brabazon, K. D. Ridge, J. P. Marino, „Heterotrimeric G-protein α -Subunit Adopts a “Preactivated” Conformation When Associated with $\beta\gamma$ -Subunits“, *Journal of Biological Chemistry* **2005**, *280*, 38071–38080, DOI 10.1074/jbc.m505259200.
- [276] D. Nehles, „Synthese und Charakterisierung neuer zwitterionischer stationärer Phasen unterschiedlicher Ladungsarchitektur zur Untersuchung des ZIC-Retentionsmechanismus“, *Dissertation Philipps-Universität Marburg* **2020**.
- [277] H. A. Cook, W. Hu, J. S. Fritz, P. R. Haddad, „A Mechanism of Separation in Electrostatic Ion Chromatography“, *Analytical Chemistry* **2001**, *73*, 3022–3027, DOI 10.1021/ac001442w.
- [278] Y. Okamoto, „Determination of fluorine in aqueous samples by electrothermal vaporisation inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS)“, *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, *16*, 539–541, DOI 10.1039/b101969o.

- [279] R. S. Ingols, E. H. Shaw, W. H. Eberhardt, J. C. Hildebrand, „Determination of Fluoride Ion with Ferric Thiocyanate“, *Analytical Chemistry* **1950**, *22*, 799–803, DOI 10.1021/ac60042a017.
- [280] D. Pouli, W. M. Smith, „The kinetics of the formation of the Mono-Fluoro Complex of Iron (III) in aqueous solution“, *Canadian Journal of Chemistry* **1960**, *38*, 567–575, DOI 10.1139/v60-081.
- [281] D. D. Perrin, *Ionization Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution*, Second Edition, Pergamon, Oxford, **1982**.
- [282] D. R. Parker, P. M. Bertsch, „Formation of the “Al₁₃” tridecameric aluminum polycation under diverse synthesis conditions“, *Environmental Science & Technology* **1992**, *26*, 914–921, DOI 10.1021/es00029a007.
- [283] M. Wang, M. Muhammed, „Novel synthesis of Al₁₃-cluster based alumina materials“, *Nanostructured Materials* **1999**, *11*, 1219–1229, DOI 10.1016/s0965-9773(99)00412-2.
- [284] C. Y. Wang, S. P. Bi, M. B. Luo in *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, **2002**, S. 246–258, DOI 10.1021/bk-2002-0822.ch017.
- [285] G. Furrer, M. Gfeller, B. Wehrli, „On the chemistry of the keggin Al₁₃ polymer: kinetics of proton-promoted decomposition“, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1999**, *63*, 3069–3076, DOI 10.1016/s0016-7037(99)00234-3.
- [286] J. F. Ma, S. J. Zheng, H. Matsumoto, S. Hiradate, „Detoxifying aluminium with buckwheat“, *Nature* **1997**, *390*, 569–570, DOI 10.1038/37518.
- [287] J. F. Ma, P. R. Ryan, E. Delhaize, „Aluminium tolerance in plants and the complexing role of organic acids“, *Trends in Plant Science* **2001**, *6*, 273–278, DOI 10.1016/s1360-1385(01)01961-6.
- [288] K. Saito, A. Nagasawa, „Kinetic studies of ligand substitution reactions of aluminum, gallium and indium“, *Polyhedron* **1990**, *9*, 215–222, DOI 10.1016/s0277-5387(00)80571-9.
- [289] R. A. Chalmers, M. Umar, „Secondary standards : Acetylacetonates“, *Analytica Chimica Acta* **1968**, *42*, 357–364, DOI 10.1016/s0003-2670(01)80326-3.
- [290] M. Shirodker, V. Borker, C. Nather, W. Bensch, K. Rane, „Synthesis and structure of Tris(acetylacetonato)aluminum(III)“, *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic Physical Theoretical and Analytical Chemistry* **2010**, *49*, 1607–1611.
- [291] R. M. Smith, A. E. Martell, R. J. Motekaitis, „NIST critically selected stability constants of metal complexes database.“, *NIST standard reference database 46 Version 7.0. NIST Gaithersburg* **2003**.

9 Abkürzungsverzeichnis

a.u.	Willkürliche Einheit (arbitrary unit)
acac	Acetylacetonat-Ligand
Cit	Citronensäure-Ligand
cps	Zählpulse pro Sekunde (counts per second)
CPU	central processing unit
d-IC	dynamische Ionenchromatographie
d-NMR	dynamische Kernspinresonanzspektroskopie (dynamic nuclear magnetic resonance spectroscopy)
DC	Dünnschichtchromatographie
EDM	equilibrium dispersive model
edta	Ethylendiamintetraessigsäure-Ligand
ESI-MS	Elektrosprayionisation - Massenspektrometer
ETAAS	elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie
FF	Für die Simulation verwendeter Parameter Peakfronting (Frontingfaktor)
GRM	general rate model
GUI	Benutzeroberfläche (graphical user interface)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma mass spectrometry)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit Induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)
KZ	Koordinationszahl
LC	Flüssigchromatographie (liquid chromatography)
LKM	lumped kinetic model
LSS	linear solvent strength
mAU	milli absorbance units
MT-NMR	Magnetisierungs-Transfer Kernspinresonanzspektroskopie (magnetization transfer nuclear magnetic resonance spectroscopy)
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (dynamic nuclear magnetic resonance spectroscopy)
Ox	Oxalsäure-Ligand
PEEK	Polyetheretherketon
PS-DVB	Polystyrol-Divinylbenzol
PW	Für die Simulation verwendeter Parameter für die Peakbreite (Peak-width)
RDM	reaction dispersive model
SMA	steric mass action
TF	Für die Simulation verwendeter Parameter Peaktailing (Tailingfaktor)

UHPLC	Ultrahochleistungsflüssigkeitschromatographie (ultra high performance liquid chromatography)
UV	Ultraviolettstrahlung
Vis	sichtbare Licht (visible light)
WCD	gesamte Trennsäulen Detektionschromatographie (whole column detection chromatography)
ZIC	Zwitterionen Ionenchromatographie (zwitterionic ion chromatography)

10 Anhang

10.1 Auflistung der verwendeten thermodynamischen Konstanten für die Berechnung der theoretischen Spezieszusammensetzung

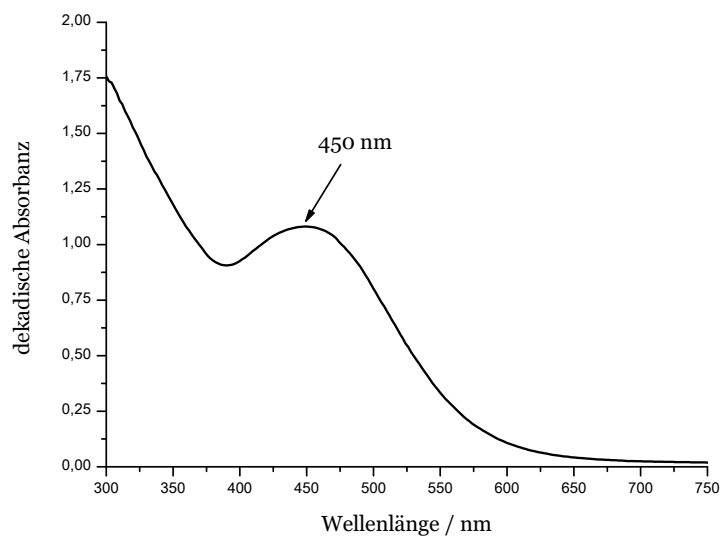
Tabelle 10.1.1: Verwendete thermodynamische Konstanten für die Berechnung der theoretischen Speziesverteilung mittels *Visual MINTEQ 3.1*. Teil I.^[229, 291]

Spezies	Gleichgewichtskonstante log K	Enthalpie $\Delta_R H / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
OH^-	-13,997	-55,81
$[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$	-4,997	-47,81
$[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$	-10,294	-122,5
$[\text{Al}(\text{OH})_3]$	-16,691	-176,3
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	-23,000	-183,0
$[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$	-7,694	-74,62
$[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$	-13,888	-140,24
$[\text{Al}(\text{edta})]^-$	18,96	-52,7
$[\text{Al}(\text{edta})]$	21,78	-36,7
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{edta})]^{2-}$	12,633	-88,51
$[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{edta})]^{3-}$	1,686	–
Hedta^{3-}	10,948	21,0
$\text{H}_2\text{edta}^{2-}$	17,221	36,0
H_3edta^-	20,338	28,9
H_4edta	22,552	27,9
H_5edta^+	24,052	25,9
HOx^-	4,266	-6,61
H_2Ox	5,516	-9,61
$[\text{AlOx}]^+$	7,73	–
$[\text{AlOx}_2]^-$	13,41	–
$[\text{AlOx}_3]^{3-}$	17,09	-16,0
$[\text{Al}(\text{OH})_2\text{Ox}]^-$	-3,12	–
$[\text{AlHOx}]^{2+}$	7,46	–
$[\text{Al}(\text{OH})\text{Ox}_2]^{2-}$	6,84	–
$[\text{Al}(\text{OH})\text{Ox}]$	2,57	–
HCit^{2-}	6,396	-3,3
H_2Cit^-	11,157	-1,3
H_3Cit	14,285	2,7
$[\text{AlHCit}]^{+ [252]}$	10,18	–
$[\text{AlCit}]^{[252]}$	7,85	–
$[\text{AlCitH}_{-1}]^{- [252]}$	4,27	–
$[\text{AlCitH}_{-2}]^{2- [252]}$	-1,77	–

Tabelle 10.1.2: Verwendete thermodynamische Konstanten für die Berechnung der theoretischen Speziesverteilung mittels *Visual MINTEQ 3.1*. Teil II.^[229, 291]

Spezies	Gleichgewichtskonstante log K	Enthalpie $\Delta_R H / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$[\text{AlCit}_2\text{H}_{-2}]^{5-}$ ^[252]	0,4	—
$[\text{AlCit}_2\text{H}_{-1}]^{4-}$ ^[252]	7,81	—
$[\text{AlCit}_2]^{3-}$ ^[252]	12,73	—
$[\text{AlHCit}_2]^{2-}$ ^[259]	16,84	—
$[\text{Al}_3\text{Cit}_3(\text{OH})_4]^{4-}$ ^[252, 257, 258]	16,34	—
$[\text{Al}(\text{edta})\text{F}]^{2-}$	23,59	54,6
HF	3,18	13,3
HF_2^-	3,78	-17,4
$[\text{AlF}]^{2+}$	7,01	-4,6
$[\text{AlF}_2]^+$	12,63	-8,3
$[\text{AlF}_3]$	16,7	8,7
$[\text{AlF}_4]^-$	19,4	-8,7

10.2 UV/Vis-Spektren

**Abbildung 10.2.1:** UV/Vis-Spektrum der $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Lösung mit dem bestimmten Peakmaximum bei 450 nm (Polystyrol-Küvette $d=1\text{ cm}$).

